

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C02F 1/461, 1/02, 1/72, B01J 3/04, 19/00, 19/08, C25B 3/02		A1	(11) 国際公開番号 WO99/07641
			(43) 国際公開日 1999年2月18日(18.02.99)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03544 (22) 国際出願日 1998年8月10日(10.08.98) (30) 優先権データ 特願平9/216826 1997年8月11日(11.08.97) JP 特願平10/13995 1998年1月27日(27.01.98) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 芹川ロベルト正浩(SERIKAWA, Roberto, Masahiro)[BR/JP] 〒242-0011 神奈川県大和市深見2259 ウイング中丸A-201号室 Kanagawa, (JP) 蘇 廉泉(SU, Qingquan)[CN/JP] 〒251-0861 神奈川県藤沢市大庭5449-9 コーポ佐藤C-203号室 Kanagawa, (JP) 渡辺 昭(WATANABE, Akira)[JP/JP] 〒251-0876 神奈川県藤沢市善行坂1-10-8 メゾン茅山 第2101号室 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 社本一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (CY, DE, FR, GB).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: HYDROTHERMAL ELECTOLYSIS METHOD AND APPARATUS</p> <p>(54) 発明の名称 水熱電気分解方法及び装置</p> <p>(57) Abstract A method and apparatus for simultaneously conducting a hydrothermal reaction and electrolysis in the presence of ions of a strong acid, such as halide ions. The apparatus comprises a reactor having a pair of electrodes inside. An oxidizing agent such as oxygen gas may be added. Even low-molecular compounds, e.g., acetic acid and ammonia, can be easily decomposed thereby.</p>			

(57)要約

ハロゲン化物イオン等の強酸イオンの存在下で水熱反応と電気分解とを同時に  
行う方法及び装置。反応器の内部に一対の電極を有する。酸素ガス等の酸化剤を  
添加してもよい。

分子量が小さな化合物、例えば、酢酸、アンモニア等も容易に分解できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SZ セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジラント
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドavia	TJ タジキスタン
BF ブルガリア	CN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG 乌ガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジエール	YU ユーロースラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	
ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール	

## 明細書

## 水熱電気分解方法及び装置

## 5 発明の属する技術分野

本発明は、水熱反応と電気分解とを同時に行う方法及び装置に関する。本明細書において、水熱反応と電気分解とを同時に行うことを水熱電気分解という。

## 従来の技術

10 従来、有機物等を含有する排水は、水熱反応により処理されていた。水熱反応とは、水の存在下、高温高圧で排水等を保持することで進行する反応をいい、水熱反応により、排水中の有機物を分解することができる。

水熱反応では、例えば、100～350℃の温度に昇温した状態にて、通常、数十分間排水を保持する。例えば、連続処理の場合には、反応器の内部を昇温しておき、排水を加圧して反応器に導入し、排水が、高温、高圧下で、所定の時間、滞留できるようにする。一方、バッチ処理又はバッチ処理を繰り返す順連続処理の場合には、密閉耐圧容器に排水を封入して温度を上昇させ、温度の上昇に伴って圧力を上昇させる。

20 酸素、過酸化水素等の酸化剤の存在下、水熱反応を行って、排水中の有機物等を酸化分解することも知られている。このような酸化分解反応は、水熱酸化反応又は湿式酸化法と呼ばれている。水熱酸化反応又は湿式酸化法では分子量が小さな化合物、例えば、酢酸、アンモニアが容易に分解せず、分解率が低い。そこで、特公昭59-19757号公報に記載されているように、酸化反応を促進するための固体触媒を共存させることが提案されている。固体触媒を用いる湿式酸化法25は接触酸化法とも呼ばれる。このように、水熱反応（湿式酸化法、接触酸化法を含む。）により、排水の化学的酸素要求量（COD）を低下させることができる。

水熱反応又は湿式酸化法で処理される排水には、様々なものがある。例えば、都市ごみ、し尿、下水汚泥、あるいは産業廃棄物などの、固形状、汚泥状、または液状の有機性廃棄物から得られたスラリーを処理する場合がある。また、有機

性汚泥、各種産業排水も処理される。そして、排水には様々な物質が含まれており、どのような物質が含まれていても容易に分解できることが望まれる。

しかし、塩類が含まれている排水を湿式酸化法又は接触酸化法で処理する場合には、反応器に用いられる金属材料が短期間に腐食した。また、塩類がパーセン5トのオーダーで存在する場合には、塩類が、接触酸化法で用いられる触媒の触媒毒として作用する場合もあった。

塩類が含まれている排水としては、例えば、産業排水が挙げられる。産業排水には、塩化物イオンが含まれている場合が多い。また、発電所のコンデンス排水にはアンモニアまたはモノエタノールアミンとともに塩化ナトリウムが500～20,000mg/L含まれている10場合がある。更に、廃棄物の埋め立て浸出水にはCOD成分とともに塩化物イオンが1,000～30,000mg/L含まれる場合がある。薬品工場排水、食品工場排水にも数万mg/Lの塩化物イオンが含まれていることはまれではない。また、これらの塩類が予め含まれていない場合であっても、有機ハロゲン化合物が含まれている排水、廃棄物を水熱反応において処理する場合には、水中にハロゲン化物イオンが生成15することがある。

このように、従来は、ハロゲン化物イオン等の塩類を含有する排水の処理には、特別の注意が必要であった。これに対して、本願発明では、ハロゲン化物イオンが、還元性物質の酸化分解に関与して、却って排水を好適に処理することができる。

20

#### 発明の要約

水熱反応は、高圧が求められるため、通常は、密閉容器で行われ、密閉容器の内部圧力が所定の値以上に上昇した場合には、逃がし弁からガスを放出していた。

一方、水の存在下で電気分解を行うと、一般的には、水素ガス及び酸素ガスが25発生する。そして、水素ガスと酸素ガスとが共存する場合には、爆発の危険がある。

従って、密閉容器中で排水を電気分解した場合には、水素ガスと酸素ガスとが混合し、爆発の危険がある。特に、水熱反応と電気分解とを同時にを行う場合には、水素ガス及び酸素ガスを含有する混合ガスが高温高圧になり、爆発の威力がなお

一層、増大することが想定される。

ところが、本発明者が、少量のスケールで注意深く、ハロゲン化物イオンを含む水溶液について水熱反応と電気分解とを同時に行つたところ、驚くべきことに、高温では水素ガス及び酸素ガスの発生が抑制されるとともに、有機物、アンモニ

5 ア等の還元性物質が効果的に酸化分解されることを見出した。

即ち、本発明の第1の側面では、水と、ハロゲン化物イオンと、還元性物質とを有する水媒体に、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する工程を有することを特徴とする水熱電気分解方法が提供される。

10 本発明において、前記水媒体が、金属製の内壁を有する反応器に保持され、前記内壁が陰極として作用し、前記反応器の内部に陽極が設けられていることが好ましい。ハロゲン化物イオン等の塩類を含む水媒体について水熱電気分解を行つても、電気防食（カット・暴食）により、反応器の腐食が防ぐことができる。

15 本発明の第2の側面では、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器と、前記反応器の内部で電気分解をするための一対の電極と、を有することを特徴とする水熱電気分解装置が提供される。

20 本発明の第3の側面では、水と、強酸イオンと、還元性物質とを有する水媒体に、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する工程を有することを特徴とする水熱電気分解方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の水熱電気分解装置の一実施態様を示す。

図2は、本発明の水熱電気分解装置の他の実施態様を示す。

25 図3は、純水の状態図を示す。

図4は、還元性物質が含まれていない食塩水についての水熱電気分解における、反応温度と生成する水素ガスとの相関を示すグラフである。

図5は、還元性物質が含まれていない食塩水についての水熱電気分解における、反応温度と生成する酸素ガスとの相関を示すグラフである。

図 6 は、還元性物質が含まれていない食塩水についての水熱電気分解における、反応温度と処理水中の遊離塩素濃度との相関を示すグラフである。

図 7 は、還元性物質が含まれていない食塩水についての水熱電気分解における、反応温度と電圧との相関を示すグラフである。

5 図 8 は、アンモニアの水熱電気分解において、各電解電流においての反応時間とアンモニア性窒素の濃度との相関を示す。

図 9 は、アンモニアの水熱電気分解において、反応時間と生成ガスの組成との相関を示す。

10 図 10 は、アンモニアの水熱電気分解において、各反応時間において、反応温度とアンモニア性窒素の濃度との相関を示す。

図 11 は、アンモニアの水熱電気分解において、反応時間と硝酸性窒素と濃度との相関を示す。

図 12 は、異なったモノエタノールアミン (MEA) 濃度の水熱電気分解において、反応時間と処理水中の全有機炭素量 (TOC) との相関を示す。

15 図 13 は、モノエタノールアミンの水熱電気分解において、反応時間と生成ガスの組成との相関を示す。

図 14 は、酢酸の水熱電気分解において、反応時間と処理水中の全有機炭素量 (TOC) との相関を示す。

図 15 は、酢酸の水熱電気分解において、反応時間とガス濃度との相関を示す。

20 図 16 は、酢酸の水熱電気分解において、反応時間とガス濃度との相関を示す。

図 17 は、酢酸の水熱電気分解において、反応時間と処理水中の全有機炭素量 (TOC) との相関を示す。

図 18 は、酢酸の水熱電気分解において、反応時間と処理水中の全有機炭素量 (TOC) との相関を示す。

25 図 19 は、酢酸の水熱電気分解において、反応時間と処理水中の全有機炭素量 (TOC) との相関を示す。

図 20 は、酢酸の水熱電気分解において、反応時間と処理水中の全有機炭素量 (TOC) との相関を示す。

## 発明の好ましい実施の形態

本発明では、水と、塩化物イオン等のハロゲン化物イオンと、有機物、アンモニア等の還元性物質とを有する水媒体を所定の高温高圧下で電気分解し、これにより、還元性物質を酸化分解する。電気分解では、陽極で酸化反応が進行し、酸素ガス、次亜ハロゲン酸等のハロゲン系酸化剤が生成する。また、水熱反応の高温高圧下において、酸素ガス等の酸化剤が共存する場合には、酸化反応がそもそも進行しやすい。そして、本発明では、水熱反応と電気分解とを同時に行うことにより、有機物、アンモニア等の還元性物質を効果的に酸化分解することができる。

10 本発明の水熱電気分解で進行しうる電極反応を以下に記述する。陽極では以下の反応（1）、（2）、（3）が進行すると思われる。



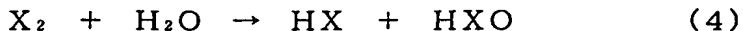
（式中、Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はこれらの任意の組み合わせである。）



20

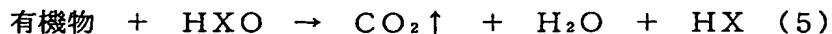
式（1）では、ハロゲン化物イオンが酸化されて、ハロゲン分子が生成する。例えば、Xが塩素原子の場合には、塩素ガスが生成する。式（2）では、水が電気分解されて酸素ガスが生成する。式（3）では、有機物が、直接、陽極で酸化される。式（1）の反応と式（2）の反応とは競合し、何れの反応が有利に進行するかは、陽極の種類等、水媒体中のハロゲン化物イオン濃度などに依存する。塩素発生型電極を用いた場合において、ハロゲン化物イオン濃度が所定の濃度以上のときなどには、式（1）の反応が優先的に進行する。

式（1）により、陽極と電解質との界面に生成したハロゲン分子は、その近傍の水と反応して、次亜ハロゲン酸とハロゲン化水素とを生成する。



(式中、Xは、上記の意味を有する。)

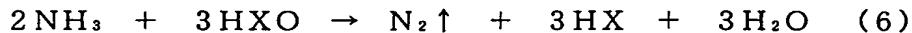
そして、次亜ハロゲン酸は、優れた酸化剤であり、水媒体に含有する還元性物質を酸化分解することができる。例えば、還元性物質が有機物の場合には、下記の反応で有機物が酸化されると思われる。



(式中、Xは、上記の意味を有する。)

10

また、還元性物質がアンモニアの場合には、下記の反応でアンモニアが酸化されると思われる。



15

次亜ハロゲン酸は、特に、酸性溶液中で酸化剤として優れており、次亜ハロゲン酸が生成する陽極の近傍では、式(2)、式(3)、式(4)等により水素イオンが生成するので、酸性になり易い。従って、陽極の近傍では、次亜ハロゲン酸が酸化剤として特に作用し易いと思われる。

20

Xが、塩素原子の場合には、次亜ハロゲン酸による酸化反応が還元性物質の分解に特に関与していると思われる。

一方、Xが臭素原子又はヨウ素原子の場合には、ハロゲン酸イオンが還元性物質の分解に関与している可能性もある。次亜ハロゲン酸イオンは、塩基性溶液中で不均化してハロゲン酸イオンとハロゲン化物イオンを生成する。

25



例えば、次亜ハロゲン酸が陰極の近傍に拡散等により移動した場合には、式(7)の反応が起こる場合があると思われる。陰極の近傍では、陰極反応により、

水酸化物イオンが生成するので、塩基性になりやすいからである。式(7)の不均化反応の速度は、塩素、臭素、ヨウ素の順序に速くなり、臭素、ヨウ素では定量的にハロゲン酸イオンを得ることができる(F. A. コットン、G. ウィルキンソン、P. L. ガウス、「基礎無機化学」 培風館、1991年、第2版、3  
5 79頁)。そして、ハロゲン酸は強酸で、強力な酸化剤である。

式(2)では水の電気分解により、酸素ガスが生成する。ここで、陽極と電解質との界面では、まず、酸素原子が生成していると思われる。かかる酸素原子は、酸素分子よりも、酸化剤としての活性が高く、還元性物質を効率的に酸化することができる。また、酸素分子が生成した場合であっても、水熱酸化反応により、  
10 還元性物質を酸化することができる。

還元性物質が有機物である場合には、酸素による酸化反応は下記式によって進行する。



15

また、式(3)に示すように、有機物、アンモニア等の還元性物質は、電極反応によって、直接、陽極で酸化される場合がある。例えば、還元性物質がアンモニアの場合には、下記式の反応が進行しうる。



このように、本発明の水熱電気分解では、陽極または陽極近傍において、還元性物質が効率的に酸化分解される反応機構が多く存在する。

一方、陰極で起こりうる反応として以下のものが考えられる。  
25 水は電気分解によって陰極で水素を発生する。

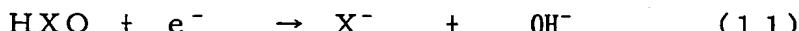


ここで反応器本体を陰極とすることによって、いわゆるカート防食が可能とな

る。

更に、酸化剤が陰極で還元される反応も進行する場合があると思われる。ここで、酸化剤には、陽極で発生した次亜ハロゲン酸等の酸化剤、及び、必要に応じて、外部から投入された酸化剤が含まれる。その反応の例を下記式(11)、(12)、(13)に示す。

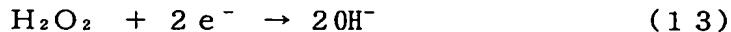
次亜ハロゲン酸は、陰極で還元される。



また、水媒体に溶存している酸素(下記式中、 $\text{O}_2\text{ (aq.)}$ で示す。)も還元される。



過酸化水素が存在する場合には、過酸化水素は陰極で還元される。



陰極において、酸化剤が還元される式(11)、(12)、(13)の反応は、式(10)の水素を発生する反応と競合する。

本発明者の実験によると、水熱電気分解では、水素を生成する反応より、酸化剤が還元される式(11)、式(12)、式(13)等の反応が、優先的に進行する。これに伴って、水熱電気分解では、水素の発生が抑制され、酸素ガスと水素ガスが反応器内に同時に混存する可能性が低くなり、爆発の危険が低減する。

また、次亜ハロゲン酸等の酸化剤が陰極で分解するので、処理水中の酸化剤を無害化する二次処理が不溶となる。例えば、室温での電気分解では、次亜ハロゲン酸イオンが高濃度に発生する。これに対して、高温での電気分解では、次亜ハロゲン酸イオンの発生がほとんど検出されなかった。

反応機構はともかく、本発明により、有機物、アンモニア等の還元性物質は酸化分

解され、水素ガス又は酸素ガスの発生を抑制することができる。

本発明に用いるハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 、臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ ) 、ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) 、又は、これらの任意の組み合わせが挙げられ、塩化物イオン又は臭化物イオンがイオンが特に好ましい。ハロゲン

5 化物イオンを生成する塩が水媒体に溶解していてもよい。また、塩化水素 ( $\text{HCl}$ ) 、臭化水素 ( $\text{HBr}$ ) 、ヨウ化水素 ( $\text{HI}$ ) 等の酸が水媒体に含まれていてもよい。

10 ハロゲン化物イオンを生成する塩は、無機塩であっても、有機塩であってもよい。例えば、塩化水素 ( $\text{HCl}$ ) 、臭化水素 ( $\text{HBr}$ ) 、ヨウ化水素 ( $\text{HI}$ ) 等の酸と、塩基とからなる塩が好ましく用いられる。無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属；塩化カルシウム等のハロゲン化アルカリ土類金属；塩化アンモニウム等のハロゲン化アンモニウム；トリス (エチレンジアミン) コバルト ( $\text{III}$ ) 塩化物、トリス (2, 2'-ビピリジン) 鉄 ( $\text{II}$ ) 臭化物等の錯塩が挙げられる。また、有機塩としては、塩

15 化テトラエチルアンモニウム等のハロゲン化テトラアルキルアンモニウムであってもよい。更に、アミン類とハロゲン化水素との付加塩 (例えば、アニリン・塩化水素) 等の付加塩であってもよい。なお、都市ゴミ、又は、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素含有ポリマーに起因する排水には、塩化物イオンが他のハロゲン化物イオンに比較して圧倒的に多く含まれる。

20 水媒体が、0. 05ミリモル/リットル以上のハロゲン化物イオンを含有することが好ましく、0. 5ミリモル/リットル以上のハロゲン化物イオンを含有することが更に好ましく、5ミリモル/リットル以上のハロゲン化物イオンを含有することが更にお好ましい。水媒体の電気分解により、ハロゲン化物イオンが次亜ハロゲン酸を生成し、水媒体中の還元性物質を酸化するからである。

25 また、水媒体が、0. 05ミリモル/リットル以上の塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) を含有することが好ましく、0. 5ミリモル/リットル以上の塩化物イオンを含有することが好ましく、5ミリモル/リットル以上の塩化物イオンを含有することが更にお好ましい。

本発明で分解できる還元性物質は、 $\text{OX}^-$ イオン (ただし、Xは、塩素原子、

臭素原子、ヨウ素原子又はこれらの任意の組み合わせである。) で酸化される化合物であってもよい。あるいは、還元性物質は、100°C以上水媒体の臨界温度以下の温度において、水の存在下、酸素ガス等の酸化剤で酸化される化合物であってもよい。還元性物質は、有機物であってよいし、無機物であってもよい。

5 本発明で分解できる有機物としては、アルカン、アルケン、アルキン等の脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素；アルコール；アルデヒド；ケトン；アミン；酢酸等のカルボン酸；エステル、アミド、酸無水物等のカルボン酸誘導体；ハロゲン化炭化水素；フェノール類；スルホキサイド、メルカプトン、チオール、ポリスルホン等の含硫黄有機化合物；等が挙げられる。

10 炭化水素は、脂肪族炭化水素も、芳香族炭化水素も酸化分解する。脂肪族炭化水素としては、メタン、エタン等の低級アルカン、エチレン等の低級アルキレンに限られず、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリマーも分解できる。

15 芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、アントラセン(anthracene)、ピレン(pyrene)等を分解できる。また、ポリフェニレンオキシド、ポリアリレート等の合成ポリマーも分解できる。

また、ピロール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール等の含窒素複素環、フラン、テトラヒドロフラン、ベンゾピラン等の含酸素複素環、チオフェン等の含硫黄複素環等も分解できる。また、フェノール樹脂のように、これらをモノマー単位に含む合成ポリマーも分解できる。

20 アルコールには、メタノール、エタノール等の低級アルコールに限られず、ポリビニルアルコールも含まれる。また、グルコース、果糖等の单糖類、二糖類、オリゴ糖等、セルロース等の多糖類も含まれる。

25 アミンは、典型的には、アンモニアを経由して、窒素ガス及び水にまで分解できる。アミンとしては、例えば、アルキルアミン等の脂肪族アミン、アニリン等の芳香族アミンを分解できる。

また、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂のように、窒素原子を含有する合成ポリマーも分解できる。

2以上の官能基を有する化合物も同様に分解できる。例えば、エタノールアミンのように水酸基とアミノ基とを有する化合物も分解できる。また、アミノ酸の

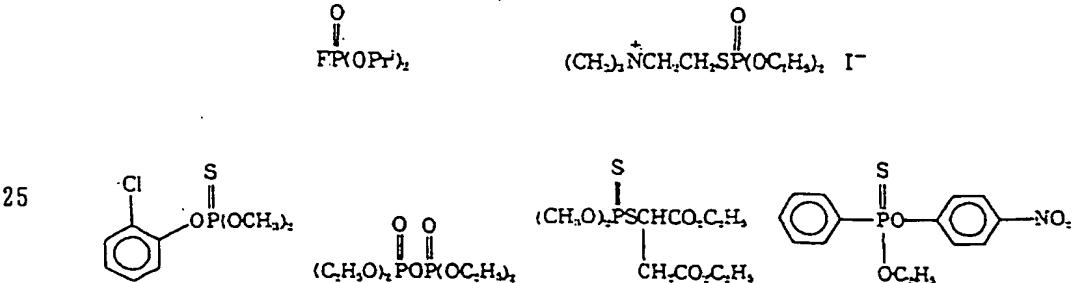
ようにカルボキシル基（-COOH）とアミノ基とを有する化合物も分解しうる。更に、タンパク質、多糖類、ポリエステルのように加水分解できる化合物も分解できる。ポリエステルとしては、例えば、ナイロン、ポリアリレート、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。

5 ハロゲン化炭化水素は、典型的には、塩素等のハロゲン化水素、二酸化炭素及び水に分解する。生成するハロゲン化水素を中和するために、水媒体に塩基を予め添加することが好ましい。塩基としては、特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を好適に用いることができる。ハロゲン化炭化水素としては、例えば、クロロホルム等のトリハロメタン、トリクロロフルオロメタン、テ  
10 トロクロロメタン、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン原子を有する脂肪族化合物；並びに、クロロフェノール、ポリクロロビフェニル（PCB）、ダイオキシン等のハロゲン原子を有する芳香族化合物が挙げられる。

更に、上記有機化合物が、トリメチルシリル基のようなシリコン原子を含有する官能基で置換されていても、酸化分解される。

15 更に、リン酸誘導体等の硫黄を含有する化合物も分解できる。リン酸誘導体としては、例えば、マラチオン(malathion)が挙げられる。なお、マラチオンの化学式は、 $(CH_3O)_2P(=S)-S-CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$ である。マラチオンはコリンエステラーゼ阻害剤であるが、マラチオンと同様に、本発明で分解しうるコリンエステラーゼ阻害剤を下記に示す。

20



また、リン脂質も分解できる。

本発明で分解できる無機物としては、例えば、アンモニア；硝酸イオン、亜硝

酸イオン；シアノ化ナトリウム等のシアノ類；尿素等の無機窒素源が挙げられる。アンモニアは硝酸イオンを経由して、窒素ガスに分解される。硝酸イオン、亜硝酸イオンは高温下で陰極反応によって分解され。シアノイオン（ $CN^-$ ）は、加水分解され、ギ酸及びアンモニウム塩が生成する。そして、ギ酸及びアンモニウムイオンは、更に、二酸化炭素、窒素ガス及び水にまで分解することができる。  
5 シアノ類を分解する際には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基を添加した方がよい場合がある。更に、硫化水素等の硫黄化合物も酸化される。

なお、アンモニア、硝酸イオン、亜硝酸イオン、及びアミン類等の窒素源は、富栄養化を惹起するので、排出規制がされており、これらの規制値以下に除去する  
10 ことが求められる。

本発明では、「水媒体」が電気分解される。この「水媒体」は、懸濁液、乳化液、水溶液の何れでもよい。また、水媒体には、液体又は固体の還元性物質が混合していてもよい。従って、「水媒体」には、非沈降性の固体粒子が水に分散している懸濁液、液体粒子が水に分散している乳化液、液体の有機物又は無機物が溶存している水溶液、又は、これらの混合物が含まれる。「水媒体」は、水、液体有機物、溶解塩類とを含有する連続相と、タル、ピッチ等の可燃性粒子とを含有する分散相とを含有し、更に、灰など不燃性固体を含有してもよい。

本発明では、100℃以上水媒体の臨界温度以下の温度において、水媒体が液相を維持する圧力の下、水熱反応が行われる。100℃より低い温度では、水熱反応の速度が低下し、反応時間が長くなるので好ましくない。一方、臨界温度より高い温度では、水媒体の物性が顕著に変化するので、本発明の知見が当然に適用できず、別個の実験が必要となる。例えば、超臨界では、電解質であるハロゲン化物イオン等の溶解度は著しく減少し、電気伝導度が低下する。

本発明では、120℃以上370℃以下の温度であることが好ましく、140℃以上370℃以下の温度であることが更に好ましい。

図3は、純粋な水の状態図を示す。固相、液相、気相は、それぞれ、S、L、Gで示される。曲線OAは蒸気圧曲線であり、液体の蒸気圧の温度変化を表す。曲線OAの上側の温度、圧力において、液相が維持される。即ち、100℃以上臨界温度以下では、その温度の蒸気圧以上の圧力で、液相が維持される。なお、

水媒体には、ハロゲン化物イオン及び還元性物質が共存しているので、水媒体の蒸気圧曲線は純粋な水の蒸気圧曲線と異なる。

曲線OAは臨界点Aで終わり、臨界点の温度、圧力、モル体積をそれぞれ、臨界温度、臨界圧、臨界体積という。これらを総称して、臨界定数(critical constant)といい、臨界定数は、物質に固有の定数である。なお、臨界点では、気体と液体のモル体積は一致する。臨界温度又は臨界圧力を越えた温度又は圧力の下では、気体、液体の区別ができない流体となり、かかる流体は、超臨界流体(supercritical fluid)という。例えば、純粋な水の臨界温度は374°Cであり、臨界圧は218atmである。

10 本発明では、水媒体に酸化剤を添加する工程を更に有することが好ましい。反応器中の水媒体に酸化剤を添加してもよい。一方、水媒体に酸化剤を添加して、次いで、その水媒体を反応器に導入してもよい。水熱電気分解において、酸化剤が存在する場合には、陰極において、水素の発生を抑制することができる。即ち、酸化剤の還元反応が水素の生成反応より優先して起こると思われる。また、酸化剤を添加しない場合と比べて、電気分解に必要となる電力を低下することができる。

外部から添加する酸化剤としては、酸素ガス、オゾンガス、過酸化水素、次亜ハロゲン酸が好ましく、酸素ガスが更に好ましい。酸素ガスとしては、酸素ガスを含有する気体を用いてもよく、例えば、空気が好適に用いられる。

20 本発明で外部から添加する酸化剤の量は、水媒体の化学的酸素要求量の0.01~100当量に相当することが好ましい。酸化剤が、0.01当量未満の場合には、水媒体の化学的酸素要求量を十分に低減させることができず、電気分解に必要な電力が大きくなる。一方、酸化剤が100当量より多い場合には、水媒体中の還元性物質の酸化に要する以上の酸化剤が使われることになり、酸化剤のロスが多くなる。従って、水媒体の化学的酸素要求量を低減させるためには、酸化剤の量は、水媒体の化学的酸素要求量の10当量以下であることが好ましく、5当量以下であることが更に好ましく、2当量以下であることが更になお好ましい。

ここで、化学的酸素要求量は、サンプル中の有機物の酸素当量を測定するものである。例えば、水媒体のサンプルを、硫酸中で既知量のジクロム酸カリウムと

ともに2時間、リフラックスする。リフラックス前に、直鎖化合物を酸化するために、硫酸銀を添加し、硫化水銀を塩化物イオンの酸化を防止するために添加する。未反応のジクロム酸カリウムを、硫酸鉄アンモニウム標準に対して滴定することにより、水媒体のCODを求めることができる。

5 図1は、本発明の水熱電気分解装置の一実施態様を示す。この水熱電気分解装置は、バッチ処理に適している。

水熱電気分解装置は、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器10を有し、反応器10は、水媒体11を保持できる本体12とふた14とを有する。本体12の上部には、フランジ13が設けられている。本体12のフランジ13と、ふた14の端部とは図示されていない締結具、例えば、ボルトとナットにより固定することができる。反応器10としては、例えば、オートクレーブを用いることができる。反応器10は、水熱反応の圧力に耐えて、密閉空間を形成しうる。

10 反応器10の内部には、電気分解をするための一対の電極が設けられている。反応器10の本体12が金属製の内壁12sを有し、この内壁が、陰極として作用することができる。例えば、図1に示すように、本体12全体が金属製であってもよい。この場合には、本体12の内壁12sの腐食を防止することができる。本体12とは別個に陰極を設けた場合には、水熱反応の高温、高圧下では、本体12の内壁12sが、ハロゲン化物イオン、例えば、塩化物イオンにより腐食を受けやすくなる。

15 20 本体12としては、例えば、ハスチロイ、インコネル、インコロイ等のニッケル基合金；チタン基合金；炭素鋼、ステンレス鋼等の鋼を用いることができる。ただし、本体12の内壁12sが、白金等の金属からなる被覆層で被覆され、かかる被覆層が陰極として作用してもよい。

25 また、反応器10の本体12の内部に陽極22が設けられている。陽極の形状には、原則として、制限はない。

本発明では、陽極と陰極との距離が均等であることが好ましい。この距離にはらつきがある場合には、距離が短い部分に局部的に過大な電流が流れ、その部分の陽極の劣化が促進されるからである。本発明では、本体12の内壁12sが、円筒形状を有することが好ましい。また、陽極22の外側面22sも円筒形状を

有し、陽極 22 の中心軸が本体 12 の内壁 12 の中心軸と実質的に一致することが好ましい。

また、陽極 22 は、メッシュ又は網を円筒形状に形成したものでもよいし、板を円筒形状に形成したものでもよい。

5 陽極として作用しうる電極が表面を有し、この表面が、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有することが好ましい。例えば、電極そのものがこれらの物質で構成されていてもよい。あるいは、電極の基材の表面がこれらの物質で被覆されていてもよい。

10 ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫は、金属元素そのものであってもよいし、酸化物であってもよい。また、これらの金属の合金も好適に用いられる。合金としては、例えば、白金-イリジウム、ルテニウム-錫、ルテニウム-チタンなどが挙げられる。上記した金属等は、耐食性に優れており、陽極として用いる場合に優れた不溶性を示し、且つ塩素ガス等のハロゲン分子の発生効率が高い。塩素発生用の電極としては、特に、パラジウム、ルテニウム、

15 白金とイリジウムとの合金を主成分とするものが好ましい。

直流電源 24 の正極端子 26 及び負極端子 27 は、それぞれ、ライン 28、29 を介して、陽極 22 及び陰極 12s に接続される。陽極に通電するためのライン 28 は、反応器 10 を貫き、ライン 28 は、反応器 10 と絶縁部材 16 により絶縁されている。本体 12 及びふた 14 が金属製の場合には、ライン 29 は本体 20 12 又はふた 14 に接続されればよい。なお、直流電源として、例えば、ダイオード、コンデンサ、抵抗器等を具備する全波整流器を使用して、交流電流を直流電流に変換してもよい。

25 図 1 では、反応器 10 の内部を加圧するためのガスライン 40 が設けられている。ガスライン 40 は、フランジ 13 に形成された貫通孔 13a を介して、反応器 10 の内部に連通する。ガスライン 40 には、例えば、図示されていないコンプレッサが設けられていてもよい。弁 41 を開放することにより、反応器 10 の内部を加圧することができる。

反応器 10 は、加熱装置 30 で加熱される。加熱装置は、例えば、電気ヒーターであってもよい。また、シリコーンオイル等の浴を用いても良い。また、反応

器が塔になっている場合には、バーナー等で反応器の外側を加熱してもよい。

水熱電気分解装置は、水媒体 1 1 の温度を測定するための熱電対 3 2 を有することが好ましい。熱電対としては、例えば、クロム-アルミ合金、白金合金を用いることができる。図 1 では、反応器 1 0 のふた 1 4 には、絶縁部材 1 8 が設けられ、  
5 热電対 3 2 が絶縁部材 1 8 を貫通している。なお、絶縁部材 1 8 が設けられず、  
熱電対 3 2 がふた 1 4 を直接貫通してもよい。また、熱伝対 3 2 の値に基づいて、  
加熱装置 3 2 を制御するための温度制御機構が設けられてもよい。

水媒体 1 1 は、攪拌装置 3 4 で適宜、攪拌されることが好ましい。攪拌装置 3  
4 は、例えば、反応器 1 0 の中心軸に合致して回転軸を有しても良い。  
10 水熱電気分解装置は、圧力調整弁 4 3 を有する排出ライン 4 2 を有することが  
好ましい。排出ライン 4 2 は、ふた 1 4 に形成された貫通孔 1 4 a により、反応  
器 1 0 の内部に連通する。水熱反応を終了させる際に、圧力調整弁 4 3 を開いて、  
ガスを排出ライン 4 2 から排出し、反応器 1 0 の内部圧力を大気圧にまで減圧す  
ることができる。また、反応器 1 0 の内部圧力が一定値以上に上昇した場合には、  
15 圧力調整弁 4 3 がガスを放出し、内部圧力を低下させてもよい。

水熱電気分解装置は、処理水を排出するための排出ライン 4 4 を有することが  
好ましい。排出ライン 4 4 は、本体 1 2 の底部に形成された貫通孔 1 2 R を介し  
て、反応器 1 0 の内部に連通する。排出ライン 4 4 の弁 4 5 を開放することによ  
り、処理水を除去することができる。

20 次に、図 1 の水熱電気分解装置を用いる水熱電気分解方法を説明する。

室温、大気圧中、反応器 1 0 の本体 1 2 に上記した水媒体を入れる。水媒体は、  
酸化剤を含有することが好ましい。酸化剤は、水媒体を電気分解する際に水素の  
発生を抑制することができ、爆発の可能性が減少する。また、電気分解に必要な  
電力を節約できる。

25 バッチ処理の場合には、反応器 1 0 に導入する水媒体の体積は、反応器 1 0 の  
内部空間の体積の 7 5 % 以下であることが好ましく、6 5 % 以下であることが更  
に好ましい。反応器 1 0 の内部に、ガスを導入できる空間を残しておくためであ  
り、また、水熱電気分解によりガスが発生するからである。反応器 1 0 に導入す  
る水媒体の体積は、反応器 1 0 の内部空間の体積の 1 0 % 以上であることが好ま

しく、25%以上であることが好ましい。水媒体の体積が10%より小さい場合には、一度に処理できる水媒体の量が限られ、効率が悪いからである。ただし、このような水媒体の体積は、図2に示す連続式の水熱電気分解装置にはあてはまらない。

5 陽極22を本体12の内部に設置する。陽極22と本体12との間隔はなるべく均等にすることが好ましい。次いで、本体12のフランジ13とふた14とを図示していない締結具で固定し、反応器10の内部を密閉する。

そして、弁41を開放し、ガスライン40からガスを反応器10の内部に導入する。室温における反応器10の圧力は、加熱温度において、水媒体を液相に保持しうる圧力になるように予め加圧することが好ましい。ガスライン40から導入するガスは、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスであることが好ましい。水素が発生した場合に、水素分圧を減少させ、爆発の危険を軽減するためである。

次いで、加熱装置30により、反応器10を所定の温度まで加熱する。この際、熱電対32により、反応器10の内部温度をモニターすることが好ましい。

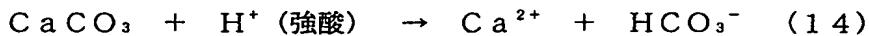
15 所定の温度に達した後、直流電源24より、陽極22及び陰極として作用する反応器10の本体12に通電する。これにより、水媒体が電気分解され、水媒体中の還元性物質が酸化分解される。

直流電源24は、電圧を一定とするよりも、電流を一定とする方が好ましい。水媒体中の電気分解が進行するにつれて、様々な要因により水媒体の抵抗が変化する。電流を一定とした場合の方が、生成するガス量等の制御が容易になるからである。また、一定の電流を通電するのに必要な電圧をモニターすることにより、反応器の内部での歎-ルの付着を把握することができる。

20 本発明の方法では、陽極の電流密度は、0.1mA/dm<sup>2</sup>～500A/dm<sup>2</sup>であることが好ましい。電流密度が500A/dm<sup>2</sup>より高い場合には、陽極の表面が剥離したり、溶出し易くなる。一方、電流密度が0.1mA/dm<sup>2</sup>より低い場合には、陽極の面積を大きくする必要があり、装置が大型化する。電流密度は、10mA/dm<sup>2</sup>～100A/dm<sup>2</sup>であることが更に好ましく、100mA/dm<sup>2</sup>～50A/dm<sup>2</sup>であることが更になお好ましい。なお、陽極の新材料が開発された場合には、陽極の電流密度を更に高くすることもできる。

また、一定時間、直流電流を供給した場合には、陰極の表面、即ち、反応器 10 の本体 12 の内壁 12 s にスケールが生成する場合がある。スケールは、炭酸カルシウム等の塩が析出することにより生成すると思われる。スケールの発生に伴って、抵抗が増加する。例えば、直流の定電流を供給した場合には、電圧が増加することになる。そこで、一定の抵抗に達した際には、陽極と陰極とを反転させて、直流電流を供給することが好ましい。反応器 10 の本体 12 の内壁 12 s が陽極となって、水素イオンを発生させ、局所的に酸性になる。そして、炭酸カルシウムは、強酸の存在下では、弱酸たる炭酸 ( $H_2CO_3$ ) を遊離し、溶解する。そこで、炭酸カルシウム等のスケールを溶解させることができる。

10



電極を反転させる実施態様では、反応器 10 には、腐食に強い材料を用いることが好ましい。

15 次いで、加熱装置 30 による加熱及び直流電源 24 による通電を同時に停止してもよい。そして、反応器 10 を冷却し、好ましくは、室温まで冷却してもよい。この際、反応器 10 に風を送り、冷却速度を促進してもよい。

圧力調整弁 43 を開放し、反応器 10 の内部圧力を低下させる。その後、弁 45 を開放し、処理された水媒体 11 をライン 45 から排出することが好ましい。

20 図 2 は、本発明の水熱電気分解装置の他の実施態様を示す。この水熱電気分解装置は、連続処理に適している。

水熱電気分解装置は、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器 50 を有する。反応器 50 の内部は、高温、高圧に維持することができ、これにより、水媒体の水熱反応が進行できる。また、水媒体 52 は、反応器 50 の下部 51 a から 25 上部 51 b に移動し、その過程で電気分解される。

図 2 では、反応器 50 に、水媒体を供給するための水媒体ライン 60 が接続する。水媒体ライン 60 は、供給タンク 61、高圧ポンプ 66、熱交換器 70、及び、加熱装置 74 を有することが好ましく、水媒体はこの順序に移動することができる。

供給タンク 6 1 は水媒体を保持することができる。供給タンク 6 1 には、供給タンク 6 1 に排水を導入する排水ライン 6 2 及び供給タンク 6 1 に塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) 等のハロゲン化物イオン源を供給するハロゲン化物ライン 6 3 が接続している。このハロゲン化物イオン源としては海水を用いてもよい。ハロゲン化物ライン 6 3 は、塩化物イオン等のハロゲン化物イオンを供給タンク 6 1 に供給して、供給タンク 6 1 に保持されている水媒体のハロゲン化物イオン濃度を調整することができる。

供給タンク 6 1 は、ライン 6 4 を介して、高圧ポンプ 6 6 に接続し、水媒体を移送させることができる。ライン 6 4 には水道水を供給するための水道水ライン 6 8 が接続していることが好ましい。図 2 の水熱電気分解装置を始動させる場合又は停止させる場合には、還元性物質が実質的に含まれていない水道水を一時的に流すことができるからである。

高圧ポンプ 6 6 は、水媒体を水熱反応で求められる圧力にまで加圧し、この圧力により水媒体を熱交換器 7 0 、加熱装置 7 4 を介して、反応器 5 0 に送り込む。水媒体ライン 6 0 は、熱交換器 7 0 を有することが好ましい。熱交換器 7 0 は水媒体ライン 6 0 及び排出ライン 1 0 0 に接続し、熱交換器 7 0 は、水媒体ライン 6 0 を流れる水媒体と排出ライン 1 0 0 を流れる処理液との間の熱交換を行う。高圧ポンプ 6 6 で加圧された水媒体は、室温であることが多い。一方、反応器 5 0 から排出される処理液 5 2 は水熱反応を経て、高温に保たれている。そこで、熱交換器 7 0 により、水媒体ライン 6 0 を流れる水媒体を加熱する一方、排出ライン 1 0 0 を流れる処理液を冷却する。なお、熱交換器が設けられていない場合であっても、熱効率が低下するのに留まる。

水媒体ライン 6 0 は、熱交換器 7 0 で加温された水媒体を更に加熱するための加熱装置 7 4 を有することが好ましい。反応器 5 0 の外側から反応器 5 0 の内部の水媒体 5 2 を加熱する場合には、熱損失が大きくなり易いからである。加熱装置 7 4 は、例えば、水熱反応で求められる温度にまで水媒体を加熱する。なお、水媒体の加熱は、還元性物質の酸化反応による発熱及び電気分解による発熱することも考慮して温度を設定する。また、反応器 5 0 の外側を加熱するための加熱装置を更に設けてもよい。

水媒体ライン60と別個に、酸化剤ライン80を設けることが好ましい。酸化剤としては、例えば、酸素ガスを含有する気体、例えば、空気が用いられる。例えば、酸化剤ライン60のコンプレッサ86により、直接、高圧の空気を反応器50に導入してもよい。

5 あるいは、酸素ガスが溶解した水等の液体を反応器50に導入してもよい。酸素ガス（空気として添加する場合を含む。）のようなガス形態の酸化剤は、温度が低いほど、又は、圧力が高いほど、水への溶解度が高い。従って、高圧下において、温度が低い又は室温の水にガス形態の酸化剤を溶解させ、次いで、この冷水を反応器に供給してもよい。あるいは、過酸化水素水、次亜塩素酸又は固体の  
10 酸化剤を水に溶解させ、高圧ポンプ等により反応器に供給しても良い。

酸化剤ライン80は、反応器50に直接、接続するのが好ましい。酸化剤ライン80が水媒体ライン60に接続した場合には、加熱装置74と反応器50との間のライン76が腐食され易くなるからである。一方、酸化剤が反応器50に直接、導入される場合において、反応器50の内壁が電気分解の陰極として作用するときには、反応器50の内壁の腐食を防止することができる。

反応器50は、軸方向に長い筒形状を有することが好ましく、円筒形状を有することが好ましい。

反応器50の内部には、電気分解をするための一対の電極が設けられている。反応器50が金属製の内壁50sを有し、この内壁が、陰極として作用することができる。例えば、反応器50の壁部全体が金属製であってもよい。

また、図1と同様に、陽極と陰極との距離が均等であることが好ましい。反応器50の内壁50sが、円筒形状を有し、陽極92の外側面も円筒形状を有し、陽極92の中心軸が反応器50の中心軸と実質的に一致することが好ましい。反応器50、陽極92の材質は、図1と同様である。

25 直流電源94の正極端子96及び負極端子97は、それぞれ、ライン98、99を介して、陽極92及び陰極50sに接続される。陽極に通電するためのライン98は、反応器50の上部51bを貫き、ライン98は、反応器50と絶縁部材56により絶縁されている。反応器50が金属製の場合には、ライン99は反応器50に直接、接続されればよい。直流電源については、図1の水熱電気

分解装置と同様である。

図2では、反応器50に、水熱電気分解された水媒体を排出するための排出ライン100が接続している。排出ライン100は、熱交換器70と、気液分離器102と、処理水タンク110とを有することが好ましく、反応器50で水熱分解された処理水が、この順序で移送され得る。熱交換器70については既に説明してある。

排出ライン100に、気液分離器102が接続していることが好ましい。気液分離器102は、処理水中の気体と液体とを分離する。気液分離器102の内部では、一定のレベル104にまで処理水が保持されている。このレベル104の10上部の空間と、このレベル104の下部の処理水との間で導圧管を設け、この導圧管に、気液界面又はスラリーレベルを定めるためのレベル検出器を設けてよい。レベル検出機構106は、気体と液体との差圧でレベル104を測定し、処理水の排出量は、このレベル104が一定ないし一定の範囲になるように行つてもよい。なお、気液分離器102において、レベル104の上部と下部との各々15に、圧力を電気信号に変換する圧電素子を設け、この電気信号がレベル検出器に入力されることにより、差圧を検出してもよい。

気液分離器102は、気液分離器102の内部の水媒体のレベルを一定の範囲に定めるレベル調節機構106を有することが好ましい。かかるレベル調節機構は、ガスと水媒体の圧力の差を検出するためのレベル検出器、水媒体を排出する20ための弁、レベル検出器からの信号で弁を制御する制御器を有してもよい。レベル調節機構は、導圧管を有してもよいし、又は、圧電素子を有してもよい。

気液分離器102には、弁108が接続していて、弁108が開放した際に、気液分離器102の内部の処理水を容器110に放出することができる。レベル調節機構106からの信号により、弁108の開閉を制御することが好ましい。

25 気液分離器102は、気液分離器の内部の圧力を一定の範囲に調節する圧力調節機構を有していてもよい。かかる圧力調節機構は、例えば、気相の圧力を検出するための圧力検出器、ガスを排出するための弁、圧力検出器からの信号で弁を制御する制御器を有してもよい。圧力調節機構は、例えば、水媒体が液相を保持する圧力以上であって、反応器50及び気液分離器102を安全に運転できる圧

力以下の圧力に調節する。圧力検出器は、圧電素子を有していてもよい。

気液分離器 102 には、弁 109 が接続していて、弁 109 が開放した際に、気液分離器 102 の内部の気体を大気に放出することができる。図示していない圧力調節機構からの信号により、弁 109 の開閉を制御することが好ましい。

5 次に、図 2 の水熱電気分解装置を用いる水熱電気分解方法を説明する。

まず、始動時の説明をする。反応器 50 には未だ液体は導入されていないものとする。まず、室温、大気圧中、水道水ライン 68 より、水媒体ライン 60 に水道水を導入する。そして、高圧ポンプ 66 により、水道水を熱交換器 70、加熱装置 76、次いで、反応器 50 に導入する。水道水が加熱装置 74 に導入された  
10 後に、加熱装置 74 を始動し、水道水を加熱する。そして、加熱された水道水を反応器 50 から排出ライン 100 に排出し、気液分離器 102 を経て、容器 110 に排出する。

15 システムが安定した後に、水道水ラインから水媒体ライン 60 への水道水の供給を停止するとともに、供給タンク 61 から水媒体ライン 60 への水媒体の供給を開始する。水媒体のハロゲン化物イオン濃度等は、予め、ハロゲン化物ライン 63 等により調整する。加熱装置 74 で水媒体の加熱を継続しつつ、水媒体を反応器 50 に導入する。また、酸化剤ライン 80 より、酸化剤を反応器 50 に導入する。

20 水媒体及び酸化剤が反応器 50 に導入された後に、電気分解を開始する。即ち、直流電源 94 のスイッチをオンにし、陽極 92 及び陰極として作用する反応器 50 に直流電流を供給する。高温、高圧下、液相に維持されている水媒体が反応器 50 の底部から頂部に移動し、この移動の際に水熱反応と電気分解とが同時に進行する。水熱反応及び電気分解に伴って、熱が発生するので、加熱装置 74 による加熱する温度を適宜、低下させる。

25 反応時間は、水媒体中の還元性物質が酸化分解されるのに十分な時間とする。例えば、1秒～48時間であり、1分～24時間が好ましい。また、反応時間は、5時間以下が更に好ましく、2時間以下が更にお好ましい。反応時間は、反応器 50 の体積と水媒体の移動速度により調整する。

反応を停止する場合には、供給タンク 61 から水媒体ライン 60 への流入を停

止し、水道水ラインから水道水を水媒体ライン 60 に導入する。また、酸化剤ライン 80 から酸化剤を反応器 50 に導入することを停止する。次いで、直流電源のスイッチをオフにして、電気分解を停止する。次いで、加熱装置 74 の出力を低下させ、反応器 50 に流入する水媒体の温度を徐々に低下させる。

5 また、本発明では、水と、電解質成分と、還元性物質とを有する水媒体に対して、水熱電気分解を行っても良い。電解質成分は、ハロゲン化物イオンに限られず、水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) 、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 等の陰イオン、並びに、水素イオン ( $\text{H}^+$ ) 、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の陽イオンであってもよい。これらの電解質成分が存在する場合には、水媒体が電解質として作用し、電気分解をすることができる。そして、電気分解では、陽極に酸素ガス等の酸化剤が発生するので、かかる酸化剤により還元性物質を酸化分解することができる。水熱反応を単独で行うよりも、水熱反応と電気分解とを同時に行う方が、還元性物質を好適に酸化分解することができる。

10 15 水媒体が、0.1 ミリモル/リットル以上の電解質成分を含有することが好ましく、1 ミリモル/リットル以上の電解質成分を含有することが更に好ましく、10 ミリモル/リットル以上の電解質成分を含有することが更にお好ましい。例えば、0.05 ミリモル/リットルの塩化ナトリウム水溶液は、0.05 ミリモルのナトリウムイオンと、0.05 ミリモルの塩化物イオンとを含有し、電解質成分は0.1 ミリモル/リットルになる。

更に、本発明では、水と、強酸イオンと、還元性物質とを有する水媒体に対して、水熱電気分解を行っても良い。

20 25 強酸イオンが、25℃における解離定数 ( $\text{pK}$ ) が3.5以下の強酸に対応するイオンであることが好ましく、25℃における解離定数が2.5以下の強酸に対応するイオンであることが更に好ましい。また、強酸イオンに対応する酸がプロトン性 (protic) であることが好ましい。

強酸イオンは、無機酸イオンであってもよいし、有機酸イオンであってもよい。もっとも、強酸は無機酸イオンであることが好ましい。有機酸イオンは、水熱電気分解が進行するにつれて、分解する場合があるからである。

無機強酸イオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 、リン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) が挙げられる。有機強酸イオンとしては、例えば、トリフルオロ酢酸イオン ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) 等が挙げられる。

5 強酸イオンは、酸として存在していてもよいし、塩として存在していてもよい。塩の場合には、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の無機陽イオン、又は、有機陽イオンとともに塩を形成してもよい。

### 実施例

10 下記の実施例及び比較例では、図1に示すオートクレーブ10を用いた。また、内容積は300m<sup>3</sup>であり、特別の記載がない限り、本体12及びふた14はSUS304のステンレス鋼であった。

下記の実施例及び比較例において、水熱反応後のオートクレーブ中のガス組成は、TCD検出器を装備したガスクロマトグラフで分析した。H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, COの分析はTCD検出機の電流を60mAに設定して行った。一方、Cl<sub>2</sub>ガスの分析は検知管で行った。下記の表中、ndとは、未検出(not detected)を示す。

水熱反応後の処理水中の全有機炭素量 (TOC) はTOC分析装置を用いて調べた。TOC分解率は、下記式に従って計算した。

$$20 \quad \text{TOC分解率} = \{1 - (\text{処理水TOC値}/\text{原水TOC値})\} \times 100 \quad (15)$$

また、処理水中の遊離塩素濃度を測定した場合はDPD法で行った。アンモニア性窒素、硝酸性窒素の分析はBRAN+LUEBEE社製オートアナライザーで行った。

### 実施例1

25. 実施例1～6及び比較例1～3では、酢酸について実験を行った。表1及び表2に、それぞれ、実施例1～6及び比較例1～3についての実験条件及び結果を示す。

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
反応条件	原水量、[mL]	150	150	150	150	150	150
	原水酢酸濃度、[mg/L]	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
	原水NaCl濃度、[wt%]	2	2	2	2	2	2
	原水 $O_2$ 濃度、[wt%]	0	0	0	0	1.5	4.5
	初期Ar封入圧力、[MPa]	3	3	3	3	3	3
	初期O2封入圧力、[MPa]	0	0	0	0	0	0
	反応温度、[°C]	150	150	250	250	250	250
	平均反応圧力、[MPa]	3.3	2.8	5.9	6	6.6	7.4
	反応時間、[min]	60	60	60	60	60	60
	陽極電極	Ru	Pt	Ru	Ru	Ru	Ru
生成ガス (反応器内 ガス組成)	電解電流、[A]	2	2	2	6	2	2
	平均電解電圧、[V]	3.8	3.2	2.9	3.2	2.9	2.8
処理水 水質	$H_2$ 、[vol%]	21.0	20.0	22.1	22.7	0.2	0.2
	$O_2$ 、[vol%]	1.0	0.7	nd	nd	2.9	24.3
	$CO_2$ 、[vol%]	5.7	5.7	7.0	10.5	13.8	9.5
	$CO$ 、[vol%]	0.1	0.1	0.1	0.2	nd	nd
	$Cl_2$ 、[ppm]	nd	nd	nd	nd	nd	nd
原水TOC、[mg/L]		2000	2000	2000	2000	2000	2000
処理水TOC、[mg/L]		838	768	658	87	73	63
TOC分解率[%]		58.1	61.6	67.1	95.7	96.4	96.9
処理水遊離塩素[mg/L]		3	1	nd	nd	nd	nd

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
反応条件	原水量、[mL]	150	150	150
	原水酢酸濃度、[mg/L]	5,000	5,000	5,000
	原水NaCl濃度、[wt%]	2	2	2
	原水H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度、[wt%]	0	4.5	0
	初期Ar封入圧力、[MPa]	2	3	2
	初期O <sub>2</sub> 封入圧力、[MPa]	1	0	1
	反応温度、[°C]	250	250	250
	平均反応圧力、[MPa]	6.2	5.9	6.3
	反応時間、[min]	120	120	120
	陽極種類	無し	Ru	Ru
生成ガス	H <sub>2</sub> 、[vol%]	nd	nd	nd
	O <sub>2</sub> 、[vol%]	30.0	16.0	14.6
	CO <sub>2</sub> 、[vol%]	2.44	2.8	5.6
	CO、[vol%]	nd	nd	nd
	Cl <sub>2</sub> 、[ppm]	nd	nd	nd
処理水 水質	原水TOC、[mg/L]	2000	2000	2000
	処理水TOC、[mg/L]	1850	1794	1260
	TOC分解率 [%]	7.5	10.3	37.0
	処理水遊離塩素[mg/L]	nd	nd	nd

図1に示す内容積300mLのオートクレーブ10に、室温、大気圧において、酢酸濃度5,000mg/Lの原水を150mL添加し、ついでNaClを3g添加した。ついで、円筒形のルテニウム焼成電極（外径25mm、高さ30mm、0.5mm厚）をオートクレーブの中央に設置し、オートクレーブを閉じた。ついで、室温、大気圧においてオートクレーブにアルゴンガスを3MPa相当導入した。

次に、電気ヒータを用いて、オートクレーブ内の温度が150℃に到達するまで、加熱し、150℃に60分間維持した。また、オートクレーブ内の温度が150℃に到達した時から、電気分解を60分間継続した。即ち、この到達時と同時に、オートクレーブ内のルテニウム焼成電極を陽極とし、オートクレーブ本体を陰極とし、2Aの直流電流の供給を開始した。

オートクレーブ温度を150℃、通電を60分間継続後、加熱用ヒータ及び直流電流の通電を同時に停止した。ついで扇風機を用いてオートクレーブを空冷させた。反応後の処理水は透明であり、オートクレーブ内の腐食は見られなかった。

表1では、実施例1の水熱電気分解では、電気分解を行わなかった比較例1、比較例2、比較例3に対し、100℃低い温度、且つ半分の反応時間で、それぞれ7.7倍、5.6倍、1.5倍も高いTOC分解率が得られた。

### 実施例2

実施例1のルテニウム焼成電極を円筒形の白金板電極（外径25mm、高さ30mm、0.7mm厚）に交換した。これ以外は反応条件は実施例1と同様である。反応後の処理水は透明であり、オートクレーブ内の腐食は見られなかった。

表1では、実施例2の水熱電気分解では、電気分解を行わなかった比較例1、比較例2、比較例3に対し、100℃低い温度、且つ半分の反応時間で、それぞれ8.2倍、6倍、1.7倍も高いTOC分解率が得られた。

### 実施例3

実施例1の150℃の反応温度を250℃とした以外、他の反応条件は実施例1と同様である。反応後の処理水は透明であり、オートクレーブ内の腐食は見られなかった。

実施例3の水熱電気分解では、比較例1、比較例2、比較例3に対し、半分の反応時間で、それぞれ8.9倍、6.5倍、1.8倍も高いTOC分解率が得られた。

#### 実施例 4

実施例 1 の 150°C の反応温度と 2A の直流電流を、 250°C と 6A とした以外、他の反応条件は実施例 1 同様である。反応後の処理水は透明であり、オートクレーブ内の腐食は見られなかった。

5 実施例 4 の水熱電気分解では、電気分解を行わなかった比較例 1、比較例 2、比較例 3 に対し、半分の反応時間で、それぞれ 12.8 倍、 9.3 倍、 2.6 倍も高い TOC 分解率が得られた。また実施例 3 に対し、 2A の直流電流を 6A に上昇させることにより、同じ反応時間で高い TOC 分解率が得られた。

#### 実施例 5

10 実施例 5 では、実施例 1 ~ 4 と異なって、酸化剤として作用する過酸化水素を添加した。

室温、大気圧において、酢酸濃度が 5,000 mg/L 及び過酸化水素濃度が 1.5 wt% になるように酢酸と過酸化水素を純水に添加し、この原水 150 mL を、図 1 に示す内容積 300 mL のオートクレーブ内に添加した。ついで NaCl を 3g オートクレーブに添加した。次にオートクレーブ内中央に円筒形のルテニウム焼成電極（外径 25 mm、高さ 30 mm、5 mm 厚）を設置し、オートクレーブを閉じた。ついでオートクレーブにアルゴンガスを 3 MPa 相当導入した。次に電気ヒータを用いて、オートクレーブの加熱を行い、オートクレーブ内温度が 250°C 到達時を反応時間 0 (ゼロ) とし、この温度で水熱電気分解を 60 分継続させた。反応時間ゼロから、オートクレーブ内のルテニウム焼成電極を陽極とし、オートクレーブ本体を陰極とし、電極間に 2A の直流電流を 60 分間通電させた。オートクレーブ温度 250°C、2A 直流通電を 60 分間継続後、加熱用ヒーター、直流電流の通電を同時に停止した。ついで扇風機を用いてオートクレーブを空冷させた。反応後の処理水は透明であり、オートクレーブ内の腐食は見られなかった。

25 実施例 5 の水熱電気分解では、電気分解を行わなかった比較例 1、比較例 2、比較例 3 に対し、半分の反応時間で、それぞれ 12.9 倍、 9.4 倍、 2.6 倍も高い TOC 分解率が得られた。

また、実施例 5 では、過酸化水素を添加しなかった実施例 3 (250°C、2A の水熱電気分解) に対しても分解効率が 1.4 倍高くなっている、過酸化水素が補助酸化剤として有効であることが明らかである。

さらに実施例 5 では、実施例1～4と異なって、水素ガスの発生を抑制できた。実施例1～4では、20.0～22.7vol%の水素ガスが発生した。これに対して、実施例5では水素ガスの発生量が0.2vol%まで減少した。従って、爆発の危険性が顕著に低下した。

##### 5 実施例 6

過酸化水素濃度を4.5%とすることを除き、その他の条件は実施例 5 と同様にした。

実施例 6 では、水素ガスの発生が0.2vol%であった。従って、実施例 5 と同様に水素ガスの発生を抑制することができた。実施例 6 では、実施例 5 に対して、10 3倍の濃度の過酸化水素を原水に用いた。外部から添加した過剰な酸化剤は気相に酸素ガスとして残存した。

##### 比較例 1

図 1 に示す内容積300mLのオートクレーブに、室温、大気圧において、酢酸濃度5,000 mg/Lの原水を150mL添加し、ついでNaClを3g添加し、オートクレーブを閉じた。ついで、15 同じく室温、大気圧においてアルゴンボンベからオートクレーブにアルゴンガスを2MPa相当導入し、ついで酸素ガスを1MPa相当導入した（合計3MPa相当のがスを導入した）。比較例 1 では図 1 に示してあるオートクレーブ内の電極を装備しないで水熱酸化反応を行った。電気ヒータを用いて、オートクレーブの加熱を行い、オートクレーブ内温度が250℃到達時を反応時間 0 (ゼロ) とし、この温度で水熱酸化を120分継続させた。120分反応後、電気ヒータを停止し、扇風機を用いて室温まで空冷した。

処理水は薄赤色に着色しており、オートクレーブ内壁が若干腐食している様子が見られた。

250℃で湿式酸化反応を120分行ったのにも関わらず、TOC分解率は7.5%と低く、酸素を酸化剤として用いた水熱酸化法では酢酸は非常に分解し難かった。

25 なお、この比較例 1 では酸化剤として用いた酸素ガスが不足していなかった。反応前に導入したガスは合計3MPa相当であり、その内1MPa相当酸素ガスを導入した。つまり、水熱酸化反応前のオートクレーブ内の気相部分の酸素ガス濃度は33.3vol%であった。水熱酸化反応後にはオートクレーブ内酸素濃度は30.0vol%であり、まだ酸素が十分残存していた。

## 比較例 2

比較例 1 に対して、酸化剤の酸素ガスを過酸化水素に変更し、また触媒効果が期待できるルテニウム焼成電極をオートクレーブ内に設置した。しかし、電気分解は行わなかった。

5 室温、大気圧において、酢酸濃度が5,000mg/L及び過酸化水素濃度が4.5wt%になるように酢酸と過酸化水素を純水に添加し、この原水150mLを、図1に示す内容積300mLのオートクレーブに添加した。ついでNaClを3gオートクレーブに添加した。ついでオートクレーブ内中央に実施例1と同じルテニウム焼成電極（外径25mm、高さ30mm、5mm厚）を設置し、オートクレーブを閉じた。ついでオートクレーブにアルゴンガスを3MPa相当導入した。ルテニウム焼成電極は設置したが、直流電流は通電しなかった。他の条件は比較例1同様である。なお、比較例2では、原水に含まれる酢酸を酸化分解するのに必要な化学量論的当量の約4倍の過酸化水素を用いた。反応後の処理水は薄赤色に着色しており、オートクレーブ内壁が若干腐食している様子が見られた。比較例1と比べて、TOC分解効率は7.5%が10.3%に上昇したのみであった。

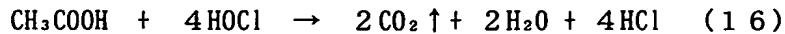
## 15 比較例 3

図1に示す内容積300mLのオートクレーブに、室温、大気圧において、酢酸濃度5,000mg/Lの原水を150mL添加し、ついでNaClを3g添加した。ついで、オートクレーブ内中央に比較例2で用いた同等の円筒形のルテニウム焼成電極（外径25mm、高さ30mm）を設置し、オートクレーブを閉じた。ついで、同じく室温、大気圧においてアルゴンボンベからオートクレーブにアルゴンガスを2MPa相当導入し、ついで酸素ガスを1MPa相当導入した（合計3MPa相当のガスを導入した）。

比較例3ではルテニウム焼成電極を設置するのみで、直流電流は通電しなかった。他の操作条件は比較例1と同様であった。比較例3では、ルテニウム焼成電極の触媒作用が認められ、比較例1、比較例2に比べるとTOC除去率は37.0%に上昇した。しかし、処理水は比較例1、比較例2の場合より、赤く着色していた。オートクレーブ内の腐食も明らかに比較例1、比較例2より進行していた。

水熱電気分解における酢酸の反応式を記載する。

電気分解で生成した次亜塩素酸により、酢酸が酸化される反応式は下記の通りである。

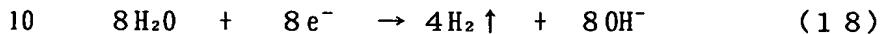


陽極での当量の次亜塩素酸の発生反応として以下の反応式が書ける。

5



陽極での水素発反応は以下の反応式が書ける。



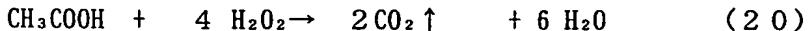
式(15)、(16)、(17)をまとめると次亜塩素酸による酢酸の水熱電気分解の全体の反応は



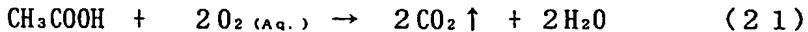
となる。

また、電気分解で生成された酸素による、酢酸の酸化分解も上記式(19)と同様になる。式(19)によると、水素は炭酸ガスの2倍量発生する。これは実20 施例4で得られた水素ガスと炭酸ガスの比率とよく一致している。

また、外部から投入された酸化剤(過酸化水素、酸素ガス)、つまり電気分解の作用以外で水媒体に存在する酢酸の酸化反応は以下のようになる。



25



式(20)では酢酸は過酸化水素で酸化分解され、炭酸ガスと水に分解される。なお、この反応単独では、実施例で明らかにするが、非常に遅い反応である。式

(21) では酢酸は水媒体中に溶存する酸素によって炭酸ガスと水まで分解される。この反応も単独では非常に遅い反応である。

#### 比較例4

比較例4では、還元性物質が含まれていない食塩水について、水熱電気分解を行った。

図1に示す内容積300mLのオ-トクレ-ブ' 10に、室温、大気圧において、水道水を150mL添加し、ついでNaClを4g添加した。ついで、円筒形のルテニウム焼成電極（外径25mm、高さ30mm、0.5mm厚）をオ-トクレ-ブ' の中央に設置し、オ-トクレ-ブ' を閉じた。ついで、室温、大気圧においてオ-トクレ-ブ' にアルゴンガスを3MPa相当導入した。

10 次に、電気ヒータを用いて、オ-トクレ-ブ' 内の温度が30℃～350℃の所定の温度に到達するまで、加熱し、所定の温度で15分間～60分間の所定の時間、維持した。また、所定温度に到達した時から、2Aの直流電流を供給し、電気分解を所定時間継続した。加熱用ヒータ及び直流電流の通電を同時に停止し、扇風機を用いてオ-トクレ-ブ' を空冷させた。

15 表3、4及び5のそれぞれに、水素濃度（v o 1%）、酸素濃度（v o 1%）、処理水中の遊離塩素濃度（mg／l）を示す。

表 3

time[min]	温度[°C]							
	30	50	100	150	200	250	300	350
0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	2.2	1.55	1.18	0.94	1.01	0.8	0.7	0.7
30.2	5.02	3.42	2.31	2	1.36	0.95	0.7	0.7
45	7.56	4.95	4	3	1.44	1.07	0.8	0.8
60	8.87	6.55	5.48	3.9	1.51	1.2	0.8	0.8

表 4

time[min]	温度[°C]							
	30	50	100	150	200	250	300	350
0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0.27	0.29	0.86	0.48	0.16	0.05	0
30	0.68	0.81	0.911	1.63	0.64	0.15	0.04	0
45	1.15	1.3	1.58	2.01	0.66	0.122	0.02	0
60	1.88	2.07	2.46	2.2	0.68	0.02	0.01	0

表 5

time[min]	温度[°C]							
	30	50	100	150	200	250	300	350
0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	1280	1110	210	41	9	0.75	0.1	0
30.2	2240	1970	480	38	14.75	1.25	0.1	0
45	3600	2040	490	37	19	1.75	0	0
60	3880	2200	460	45	10	1.25	0	0

また、表3、4及び5のデータを、それぞれ、図4、5及び6にグラフにした。表3及び4、並びに、図4及び5により、反応温度が高くなるにつれて、水素ガス及び酸素ガスの発生が抑制されることが分かる。また、反応温度が高くなる  
5 につれて、遊離塩素濃度が低下し、次亜塩素酸が反応式（11）に示す陰極反応により、塩素イオンまで還元されたと思われる。

即ち、還元性物質が存在しない状態で水熱電気分解を行った場合であっても、水素ガスと酸素ガスの生成が抑制され、爆発の危険が低下する。また、過剰な次  
10 亜塩素酸イオンが陰極反応で消費され、処理水には二次処理を必要とする次亜塩素酸が残存しないことを示す。

従って、本発明に従って、水媒体を水熱電気分解で処理する場合には、反応の進行に伴い、還元性物質が酸化して、水媒体に残存しなくなる。この状態で水熱電気分解をさらに進行させても安全性が確保できることになる。更に、過剰な酸化剤が存在していても、その酸化剤が陰極で還元されるので水素の発生を抑制する  
15 ことができる。

図7に、反応温度と電圧との相関を示す。反応温度が上昇するにつれて、電圧が低下し、水の抵抗が減少することが分かる。つまり、電気分解に必要な電力は高温の方が低温より少ないことを示す。

#### 実施例7

20 実施例7～9についての実験条件及び結果を表6に示す。

図 6

		実施例7	実施例8	実施例9
反応条件	分解対象物	トリクロロエチル	DMSO	マラチオン
	原水量、[mL]	150	150	150
	原水中分解対象物濃度[mg/L]	876	521	2,203
	原水NaCl濃度、[wt%]	2	2	2
	NaOH添加量、[mg]	120	60	280
	初期Ar封入圧力、[MPa]	3	3	3
	反応温度、[°C]	250	250	250
	平均反応圧力、[MPa]	6.3	6	5.9
	反応時間、[min]	5	15	25
	陽極種類	Pt-Ir	Pt-Ir	Pt-Ir
生成ガス	電解電流、[A]	2	2	6
	平均電解電圧、[V]	2.9	2.9	3.3
(反応器内ガス組成)	H <sub>2</sub> 、[vol%]	1.6	4.6	16.6
	O <sub>2</sub> 、[vol%]	nd	nd	nd
	CO <sub>2</sub> 、[vol%]	1.1	1.1	4.3
	CO、[vol%]	nd	nd	nd
	Cl <sub>2</sub> 、[ppm]	nd	nd	nd
処理水水質	原水TOC、[mg/L]	160	160	800
	処理水TOC、[mg/L]	0.5	0.8	2
	TOC分解率[%]	99.7	99.5	99.8
	処理水遊離塩素[mg/L]	nd	nd	nd

トリクロロエチレンについて水熱電気分解を行った。

0. 131gのトリクロロエチレン、0. 12gのNaOH、3gのNaClを150mLのメスフラスコに入れ、これに純水を加えて原水を150mLを調整した。ついで、室温、大気圧において、図1に示す内容積300mLのオ-トクレ-ブ'に原水を全量添加した。円筒形の白金-イリジウム焼成電極（外径25mm、高さ30mm、0.5mm厚）をオ-トクレ-ブ'内中央に設置し、オ-トクレ-ブ'を閉じた。ついで、同じく室温、大気圧においてアルゴンボンベからオ-トクレ-ブ'にアルゴンガスを3MPa相当導入した。次に電気ヒータを用いて、オ-トクレ-ブ'の加熱を行い、オ-トクレ-ブ'内温度が250℃到達時を反応時間0（ゼロ）とし、この温度で水熱電気分解を5分継続させた。反応時間ゼロから、オ-トクレ-ブ'内の白金-イリジウム焼成電極を陽極とし、オ-トクレ-ブ'本体を陰極とし、電極間に2Aの直流電流を5分間通電させた。オ-トクレ-ブ'温度を250℃、通電を5分間継続後、加熱用ヒタ、直流電流の通電を同時に停止した。ついで扇風機を用いてオ-トクレ-ブ'を空冷させた。

表6で、原水TOCが160mg/Lであったのに対して処理水TOCは0.5mg/Lであった。即ち、トリクロロエチレンが99%以上（TOC分解率）分解された。なお、処理水のpHは中性であった。

トリクロロエチレンは、水熱電気分解で、下記の酸化反応で分解した可能性がある。



20

### 実施例8

ジメチルスルホキシド（DMSO）について、水熱電気分解を行った。DMSOは、硫黄を含有する化合物であり、水溶性の溶媒として用いられる。

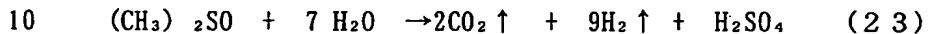
0. 078gのジメチルスルホキシド（DMSO）、0. 06gのNaOH、3gのNaClを150mLのメスフラスコに入れ、これに純水を加えて原水を150mLを調整した。ついで、室温、大気圧において、図1に示す内容積300mLのオ-トクレ-ブ'に原水を全量添加した。円筒形の白金-イリジウム焼成電極（外径25mm、高さ30mm、0.5mm厚）をオ-トクレ-ブ'内中央に設置し、オ-トクレ-ブ'を閉じた。ついで、同じく室温、大気圧においてアルゴンボンベからオ-トクレ-ブ'にアルゴンガスを3MPa相当導入した。次に電気ヒータを用いて、オ-トクレ-ブ'の加熱を

行い、オ-トクレ-ブ' 内温度が250℃到達時を反応時間0(ゼロ)とし、この温度で水熱電気分解を15分継続させた。反応時間ゼロから、オ-トクレ-ブ' 内の白金-イリジウム焼成電極を陽極とし、オ-トクレ-ブ' 本体を陰極とし、電極間に2Aの直流電流を5分間通電させた。オ-トクレ-ブ' 温度を250℃、通電を15分間継続後、加熱用ヒータ、直流電流の  
5 通電を同時に停止した。ついで扇風機を用いてオ-トクレ-ブ' を空冷させた。

表6で、原水TOCが160mg/Lであったのに対して処理水TOCは0.8mg/Lであった。

DMSOが99%以上(TOC分解率)分解された。処理水のpHは中性であった。

ジメチルスルホキシドは、下記の酸化反応で分解した可能性がある。



### 実施例9

マラチオンについて、水熱電気分解を行った。マラチオンは、リン及び硫黄を含有する化合物であり、農薬として用いられる。

15 0.330gのマラチオン、0.28gのNaOH、3gのNaClを150mLのメスフラスコに入れ、これに純水を加えて原水を150mLを調整した。ついで、室温、大気圧において、図1に示す内容積300mLのオ-トクレ-ブ' に原水を全量添加した。円筒形の白金-イリジウム焼成電極(外径25mm、高さ30mm、0.5mm厚)をオ-トクレ-ブ' 内中央に設置し、オ-トクレ-ブ' を閉じた。ついで、同じく室温、大気圧においてアルゴンボンベからオ-トクレ-ブ' にアルゴンガスを3MPa相当導入した。次に電気ヒータを用いて、オ-トクレ-ブ' の加熱を行い、オ-トクレ-ブ' 内温度が250℃到達時を反応時間0(ゼロ)とし、この温度で水熱電気分解を25分継続させた。反応時間ゼロから、オ-トクレ-ブ' 内の白金-イリジウム焼成電極を陽極とし、オ-トクレ-ブ' 本体を陰極とし、電極間に6Aの直流電流を25分間通電させた。オ-トクレ-ブ' 温度を250℃、通電を25分間継続後、加熱用ヒータ、直流電流の通電を同時に  
20 停止した。ついで扇風機を用いてオ-トクレ-ブ' を空冷させた。

表6で、原水TOCが800mg/Lであったのに対して処理水TOCは2mg/Lであった。温度250℃、直流電流6A、25分の水熱電気分解で、マラチオンが99%(TOC分解率)以上分解した。処理水のpHは中性であった。

マラチオン(Malathion)は、下記の酸化反応で分解した可能性がある。



## 5 実施例 10～12 及び比較例 5

実施例 10～12 及び比較例 5 では、アンモニアについて水熱反応を行った。

実施例 10、11 及び 12 では、250℃において、それぞれ、2A、4A 及び 6A の直流電流を所定の反応時間通電させた。これに対して、比較例 5 では、直流電流を通電しなかった。

10 市販の 25% アンモニア水を希釈して、アンモニア性窒素が 3000 mg/L の濃度になるようアンモニア水原水を調整した。図 1 に示す内容積 300mL のオ-トクレ-ブ' 10 に、室温、大気圧において、このアンモニア原水を 150mL 添加し、ついで NaCl を 4g 添加した。ついで、円筒形のルニウム焼成電極（外径 25mm、高さ 30mm、0.5mm 厚）をオ-トクレ-ブ' の中央に設置し、オ-トクレ-ブ' を閉じた。ついで、室温、大気圧においてオ-トクレ-ブ' にアルゴンガスを 3MPa 相当導入した。

次に、電気ヒータを用いて、オ-トクレ-ブ' 内の温度が 250℃ に到達するまで、加熱し、250℃ で所定の時間、維持した。また、250℃ に到達した時から、実施例 10、11 及び 12 では、2A、4A、及び 6A の直流電流を供給し、電気分解を所定時間継続した。一方、比較例 5 では、直流電流を供給しなかった。

20 加熱用ヒータ及び直流電流の通電を同時に停止し、扇風機を用いてオ-トクレ-ブ' を空冷させた。

図 8 に、反応時間とアンモニア性窒素濃度との相関を示す。反応時間が同一の場合には、電解電流が高いほどアンモニアが素早く分解することが分かる。

25 図 9 は、直流電流が 6A の実施例 12 の場合における、反応時間と生成ガス成分組成との相関を示す。H<sub>2</sub>ガスと N<sub>2</sub>ガスとの割合は、ほぼ 3 : 1 になっている。実施例 12 にでは反応時間 60 分でアンモニア性窒素がほぼ完全分解されていた。なお、図 9 では、実施例 12 において、水熱電気分解を 60 分行った場合と 120 分間行った場合とを比較すると水素の発生量はほぼ同じである。これは、還元性物質（この場合はアンモニア）が水媒体に存在しなくなると、水素の生成が著しく抑制されて

いることを示す。

アンモニアの水熱電気分解の全体反応として、下記の反応が起きていると思われる。



5

なお、式(25)で生成する水素ガスは水の電気分解で発生したものである。アンモニア分子中に含まれている水素は酸化分解されて水となっており、式(25)の全体反応式には示されていない。

#### 実施例13及び14

10 実施例13及び14では、アンモニアについて水熱反応を行った。

反応温度及び反応時間を除いて、実施例12と同様の条件で水熱反応を行った。

実施例13及び14では、反応時間をそれぞれ15分及び30分にし、反応温度を変化させた。結果を図10に示す。

15 反応時間が30分の場合には、反応温度が上昇するにつれて、アンモニアが速やかに分解することが分かる。なお、アンモニアは低温でも分解する。これは低温で電気分解を行うと水媒体に次亜塩素酸が高濃度となる(図6参照)ため、促進する反応である。この低温での次亜塩素酸とアンモニアとの反応は公知の不連続反応(break-point reaction)で進行するが、本発明の水熱電気分解では、水媒体に次亜塩素酸がほとんど存在しない状態でアンモニアが速やかに分解されていることが明らかである。

#### 実施例15及び16、並びに、比較例6

反応温度及び反応時間を除いて、実施例12と同様の条件で水熱反応を行った。

実施例15及び16では、反応温度をそれぞれ200°C及び250°Cにした。また、比較例6では、反応温度を39°Cにした。反応時間を変化させて、硝酸性窒

25 素の濃度を測定した。結果を図11に示す。

アンモニアが電気分解で分解する際に、硝酸イオンが中間生成物として生成することが確認された。低温の39°Cで生成された硝酸性窒素の濃度は本比較例の反応時間内では増加する一方であった。ところが、250°Cでアンモニアを水熱電気分解行った実施例16では、硝酸性窒素は一旦生成されるが短時間でまた分解

されている。本発明においては、硝酸イオンは、陰極反応で窒素ガスまで無機化されていることが推測される。

実施例 17、18 及び 19

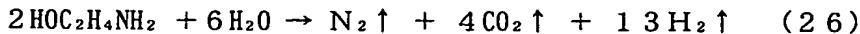
モノエタノールアミン、即ち、2-アミノエタノールについて水熱電気分解を行った。実施例 17、18 及び 19 では、モノエタノールアミンの濃度が、それぞれ 20,000 mg/l、10,000 mg/l 及び 5,000 mg/l である原水を用いた。

図 1 に示す内容積 300mL のオ-トクレ-ブ' 10 に、室温、大気圧において、上記原水を 110mL 添加し、ついで NaCl を 4g 添加した。ついで、円筒形のルテニウム焼成電極（外径 25mm、高さ 30mm、0.5mm 厚）をオ-トクレ-ブ' の中央に設置し、オ-トクレ-ブ' を閉じた。ついで、室温、大気圧においてオ-トクレ-ブ' にアルゴンガスを 3MPa 相当導入した。

次に、電気ヒータを用いて、オ-トクレ-ブ' 内の温度が 250℃ に到達するまで、加熱し、250℃ の温度で所定の時間、維持した。また、250℃ に到達した時から、12A の直流電流を供給し、電気分解を所定時間継続した。ついで加熱用ヒータ及び直流電流の通電を同時に停止し、扇風機を用いてオ-トクレ-ブ' を空冷させた。

図 12 に、反応時間と全有機炭素量 (TOC) との相関を示す。反応時間の経過に伴い、モノエタノールアミンがほぼ直接比例で分解することが分かる。また、図 12 のすべての実施例において、12 の電解電流を通電させているため、原水中モノエタノールアミンの濃度が低いほど、短時間で高い分解率が得られることが明らかである。

モノエタノールアミンの水熱電気分解の全体反応は下記の反応式で進行していると推測する。



25.

図 13 に、実施例 17 の場合のガス生成物の組成を示す。図 13 から反応時間 60 分では窒素ガス、炭酸ガス、水素ガスの濃度はそれぞれ 2.46 vol%、9.38 vol%、3.58 vol% であり、式 (25) の反応式の生成物比率とほぼ一致している。

実施例 20 及び 21、並びに、比較例 7 及び 8 では、図 1 のオートクレーブで有機性汚泥について水熱反応を行った。有機性汚泥の性状及び結果を表 7 に示す。

#### 実施例 20

汚泥中の塩化物イオンが 0.5 mmol/l リットルになるように、汚泥に塩化ナトリウムを添加した。

白金めっき電極を用い、250°C、70気圧の圧力の下、6Aの定電流を2時間供給した。平均電圧は 10V であった。なお、圧力は、圧力制御弁 43 で 70 気圧に保った。2時間通電後、ヒータ及び通電を停止し、オートクレーブを冷却した。

これらの実験条件及び結果を表 7 に示す。

処理後のガスは無臭であり、処理液は透明に近い薄黄色と沈殿物とを有していた。固体物は良好に沈殿していた。オートクレーブの内部は全く腐食していなかった。

表 7

		原 液	実施例20	実施例21	比較例 7	比較例 8
処理条件	温 度 (°C)	—	250	250	250	250
	压 力 (atm)	—	70	70	70	70
	電解電流 (A)	—	6	6	0	0
	反応時間 (h)	—	2	2	2	2
	酸 素 (気圧)	—	0	0	0	0
MLSS (mg/l)		12,000	3,420	2,988	4,275	3,750
MLVSS (mg/l)		9,800	1,662	1,309	2,438	1,720
上澄み液TOC (mg/l)		10	1,349	986	2,970	1,800
上澄み液COD (mg/l)		5.4	888	396	3,100	2,332
pH		7.3	5.71	4.71	6.36	5.2
上澄み液色度		透明	薄黄色	透明	黒色	茶色
処理ガス臭気		無し	無し	無し	悪臭	無し
オートクレーブ内腐食		—	無し	無し	有り	激しい

### 実施例 2 1

白金めっき電極の代わりに、酸化ルテニウム焼成電極を用いたこと、及び、汚泥中の塩化物イオン濃度が 10.0 mmol/L となるように塩化ナトリウムを添加した以外は、実施例 2 0 と同一の条件で、水熱電気分解を行った。

5 処理後のガスは無臭であり、処理液は完全に透明であった。固体物は良好に沈殿していた。オートクレーブの内部は全く腐食していなかった。

### 比較例 7

白金電極をオートクレーブ 1 0 内に装備することなく、実施例 1 と同一の条件で水熱反応を行った。処理後のガスは激しい悪臭があり、処理液は黒色であった。

10 浮遊物は必ずしも沈殿していなかった。オートクレーブの内壁は若干腐食していた。

### 比較例 8

電極を装備することなく、オートクレーブに有機性汚泥を 150 ml 入れ、次いで、室温にて、アルゴンガスを 60 気圧、更に、酸素ガスを 10 気圧導入した。

15 オートクレーブの加熱を開始し、1 時間後には 250 °C に到達した。250 °C、70 気圧にて 2 時間保持し、次いで、オートクレーブを冷却した。

処理後のガスは無臭であり、処理液は茶色であった。処理液に含まれた固体物の沈殿性は良好であった。オートクレーブの内壁は激しく腐食していた。

### 実施例 2 2

20 水熱反応でのメタルの生成を水熱電気分解で抑制した。

水熱電気分解の際に、一時的に電極の極性を逆にし、オートクレーブ内壁でのスケールの発生を抑制した。

図 1 のオートクレーブを用いた。陽極としては、チタン基材に白金をめっきしたもの用いた。

25 カルシウム硬度が 250 mg/L であり、総アルカリ度が 200 mg/L となるように、水道水に塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウムを添加した原水を用いた。

原水 150 ml をオートクレーブに添加した。オートクレーブを加熱するのと同時に、150 mA の直流電流を供給した。なお、陽極の電流密度としては、2

$\text{mA}/\text{cm}^2$ に相当する。一定の速度で温度が上昇するように加熱し、200°Cに到達した後は、200°Cで40分間保持した。この過程において、表8に示すように、適宜、電極の極性を反転させた。

表8

時間 (分)	温度 (°C)	電圧 (V)	電解極性
0	20	4. 2	正
10	50	4. 3	正
20	80	4. 6	正
30	110	5. 3	正
40	140	5. 9	正
50	170	6. 3	正
60	200	6. 5	正→逆
70	200	4. 3	逆
80	200	4. 6	逆→正
90	200	4. 1	正
100	200	4. 3	正

100分経過後に電流を停止し、オートクレーブを冷却した。反応器の内壁にはスケールが付着していなかった。

#### 比較例9

電極の反転をしない点を除いて実施例22と同じ条件で水熱電気分解を行った。

5 反応器の内壁にはスケールが付着していた。

#### 実施例23及び24

実施例23では、酸化剤として作用する酸素ガスを添加した場合の酢酸の水熱電気分解を示す。また、実施例24では酸素ガスを添加しないことが、実施例23と異なる。

10 室温、大気圧において、酢酸濃度が4,000mg/Lとなるように酢酸を純水に添加して、この原水150mLを図1に示す内容積300mLのオートクレーブに添加した。ついでNaClを3gオートクレーブに添加した。次にオートクレーブ内中央に円筒形の白金板電極（外径25mm、高さ30mm、5mm厚）を設置し、オートクレーブを閉じた。ついでオートクレーブ内に酸素ガスを1MPa相当及びアルゴンガスを2MPa相当（合計3MPa）導入した。次に電気ヒーターを用いて、オートクレーブの加熱を行い、オートクレーブ内温度が250℃到達時を反応時間ゼロとし、この温度で電気分解を60分継続した。反応時間ゼロから、オートクレーブ内白金メッキ電極を陽極とし、オートクレーブ本体を陰極として2Aの直流電流を電極間に通電した。また反応時間ゼロから、15分間隔で図1に示すバルブ45と43を操作し、オートクレーブ内のガス成分と反応液を少量採取した。

15 15 実施例24では、実施例23においてオートクレーブ内に導入した酸素ガス1MPa及びアルゴンガス2MPaをアルゴンガス3MPa相当に変更した。つまり、酸化剤として作用する酸素ガスを添加しなかった。その他の条件及び操作は実施例23同様に行った。すなわち実施例24では、酸素ガスを添加することなく、アルゴンガスのみをオートクレーブ内に導入して、酢酸水溶液の水熱電気分解を行った。

20 20 実施例24では、実施例23においてオートクレーブ内に導入した酸素ガス1MPa及びアルゴンガス2MPaをアルゴンガス3MPa相当に変更した。つまり、酸化剤として作用する酸素ガスを添加しなかった。その他の条件及び操作は実施例23同様に行った。すなわち実施例24では、酸素ガスを添加することなく、アルゴンガスのみをオートクレーブ内に導入して、酢酸水溶液の水熱電気分解を行った。

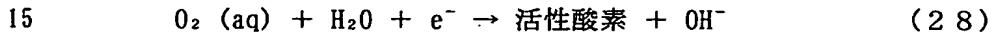
25 25 図14に各反応時間において採取した反応液のTOC濃度を示す。図14から、酸素ガスを添加する場合（実施例23）では、酸素ガスを添加しない場合（実施例24）より、短時間で酢酸が分解することが分かる。

また図14には、2Aの電流を電極間に通電した場合において、電流効率が100%及び200%のときの、ファラデーの法則より求めた、TOC計算値を示す。

この計算値は、何れも陽極における反応のみを基準としている。即ち、電流効率 100 % の場合のTOC計算値とは、電極間に通電した電気が、陽極において、すべて酸化剤を発生（反応式（17））するのに利用され、さらにこの酸化剤がすべて酢酸との酸化反応（反応式（16））に利用された場合のTOCを示す。電流効率 200 % のTOC計算値は、陽極で発生する酸化剤量の2倍の酸化剤量が発生したと仮定した場合の計算値である。

実施例23では電流効率が見かけ上、約100 %以上となっているので、陽極のみならず、陰極も分解反応に関与しているものと思われる。この陰極が分解に関与するスキームとしては以下の反応が考えられる。

10 添加した酸素ガスが高圧下で水相に溶解し（反応式（27））、次いで、反応式（28）に示すように、陰極において、溶存酸素が還元反応により活性酸素に変換される。



ここで、活性酸素は酸化能力が高いので、有機物を速やかに酸化させる。



20 すなわち、酸素を添加した水熱電気分解では、陽極が関与する分解反応（反応式（16）及び（17））に加えて、陰極が関与した分解反応も（反応式（27）～（29））進行するので、陽極のみを基準とする電流効率が100 %以上になると思われる。したがって、酸化剤を添加することにより、水熱電気分解に必要な電力が節約できる。

図15に、実施例23におけるオ-トクレ-アから採取したガス成分の濃度を示す。酸素ガスが速やかに消費され、生成されているガスの主成分は炭酸ガスである。さらに、陰極において、活性酸素を生成する反応式（28）が進行するため、水素を発生する反応式（18）が著しく抑制されている。すなわち、酸素ガスを

圧反応器に添加しても、爆発の危険性がある酸素と水素の混合ガスが得られないことを示す。従って、外部から投入する酸化剤は、気体（実施例23の酸素ガス）、液体（実施例5、6の過酸化水素）であっても、水素の発生を抑制する。

また図16に、酸素を添加しなかった実施例24における、オ-トル-ブ'から採取したガス成分の濃度を示す。生成ガスの成分は水素と炭酸ガスである。酸素ガス( $O_2$ )の生成は検出されなかった。従って、水素ガスが存在しても、酸素ガスが存在していないので、爆発の危険が少ない。また、反応液に含まれていた酢酸が炭酸ガス( $CO_2$ )まで分解されていることがわかる。酸化剤は電気分解により水分子( $H_2O$ )から提供される。水分子の酸素原子(0)は酢酸を炭酸ガス( $CO_2$ )に変換するのに使用され、水分子の水素原子(H)は水素ガス( $H_2$ )を生成するのに使用される。

すなわち、還元性物質が含まれている水媒体の水熱電気分解では、酸素を添加した場合、水素の発生がなく、その一方、酸素を添加しない場合、水素が発生するが酸素が生成されない。従って、還元性物質を含む水媒体の水熱電気分解では、酸化剤を添加する場合及び酸化剤を添加しない場合のいずれでも、爆発性の高い酸素と水素との混合ガスが形成させないことが可能であり、安全性の確保ができる。

#### 実施例25～28及び比較例10

実施例25～28及び比較例10では、酸素ガスを添加した場合の酢酸の水熱電気分解において、電解電流を変化させた。

実施例25～28では、それぞれ電流を0.5A、1A、4A、6A通電した。これに対して、比較例10では電流を流さなかった。これ以上の条件は、実施例23と同様である。結果を図17に示す。

電流を供給しなかった比較例10では、酢酸の分解は非常に遅い。これに対して、電流を供給した実施例25～28では、電解電流が増加するのに伴い、短時間で高い分解率が得られている。すなわち、溶存酸素のみのが作用する従来法の湿式酸化では酢酸の分解は困難であり、陽極反応及び陰極反応が作用する酸素を添加した水熱電気分解では酢酸が効果的に分解される。

#### 実施例29及び実施例30

実施例 2 9 及び実施例 3 0 では、酸素ガスを添加した場合の酢酸の水熱電気分解において、酸素ガス濃度を変化させた。

実施例 2 9、3 0 では、それぞれ 0.6 MPa の酸素ガス及び 2.4 MPa のアルゴンガス、並びに、1.5 MPa の酸素ガス及び及び 1.5 MPa のアルゴンガスを導入した。それ以外の条件 5 は、実施例 2 3 と同様である。結果を図 1 8 に示す。

本発明では、水熱反応と電気分解とを同時に行うことにより、有機物、アンモニア等の還元性物質を効果的に酸化分解することができる。

また、従来の接触酸化法では、ハロゲン化物イオンは反応器を腐食した。これ 10 対して、本発明では、ハロゲン化物イオンが還元性物質の酸化分解を促進することができる。更に、反応器の内壁を陰極とした場合には、電気防食により、反応器の内壁の腐食を防止することができる。

#### 比較例 1 1 及び 1 2、並びに、実施例 3 1

比較例 1 1 及び 1 2、並びに、実施例 3 1 では、ハロゲンイオンが水媒体に存在しない状態で、酸化剤である酸素ガスの存在下、酢酸の水熱電気分解を行った。

比較例 1 1 では電解質無添加の状態で、酢酸の水熱電気分解を行った。NaCl を 15 添加しなかったこと以外を除いては、他の反応条件は実施例 2 3 と同様である。すなわち、純水に酢酸が溶解しており、酸素ガスがオ-トクレ-ブ内にある状態、250°C において電極間に 2A の直流電流を通電した。この比較例において、2A を通電させるのに必要電圧は平均 48V であった。

電解質たる塩類が存在しない場合には、酢酸水溶液の抵抗が高くなるので、直 20 流電流のときには電圧が高くなり、これに伴って、電力費用が高くなる。

この比較例における TOC の変化を図 1 9 に示す。酢酸はほとんど分解されなかつた。

比較例 1 2 では電解質として NaOH を 3g 用いた。NaCl の替りに NaOH を用いた 25 以外、他の反応条件は実施例 23 と同様である。電解質である NaOH が水媒体に含まれているため、2A の直流電源を電極間に通電させるのに必要な電圧は 3V であった。

図 1 9 に示すように、TOC の変化から比較例 1 1 と同様に酢酸はほとんど分 20 解されなかつた。

実施例3 1では、電解質としてNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を3g用いた。NaClの替りにNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた以外、他の反応条件は実施例23と同様である。この比較例では2Aの直流電源を電極間に通電させるのに必要な電圧は3Vであった。

図1 9にTOCの変化を示す。反応時間が経過するにつれて、TOCが低下した。このことから、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は、ハロゲンイオンと同様に、酢酸の分解を促進することが分かる。

### 実施例3 2及び3 3

実施例3 2及び3 3では、それぞれ、ハロゲンイオンとしてヨウ素イオン及び臭素イオンを用いて、酸化剤である酸素ガスの存在下、酢酸の水熱電気分解を行った。水熱電気分解において、ヨウ素イオン及び臭素イオンは、塩素イオンと同様に有機物を良好に分解することを確認した。

実施例3 2は電解質としてKI(よう化カリウム)を3g用いた。NaClの替りにKIを用いた以外、他の反応条件は実施例23と同様である。この比較例では2Aの直流電流を電極間に通電させるのに必要電圧は3Vであった。

図1 9にTOCの変化を示す。反応時間が経過するにつれて、TOCが低下した。なお、実施例3 2では処理水が若干赤くなる傾向が観察された。

実施例3 3は電解質としてKBr(臭化カリウム)を3g用いた。NaClの替りにKBrを用いた以外、他の反応条件は実施例23と同様である。この比較例では2Aの直流電源を電極間に通電させるのに必要電圧は3Vであった。

図1 9にTOCの変化を示す。反応時間が経過するにつれて、TOCが低下した。臭素イオンの場合には、酢酸が炭酸ガスまで分解した。この結果は、塩素イオンと定量的に同等であった。

### 比較例1 3

比較例1 3及び実施例3 4では、酸化剤として、次亜塩素酸ナトリウムを用いた。比較例1 3では、電極間に通電せず、単なる水熱酸化反応、即ち、湿式酸化を行った。これに対して、実施例3 4では、電極間に通電し、水熱電気分解を行った。

比較例1 3では、室温、大気圧において、酢酸濃度が4,000mg/LとNaOCl(次亜

塩素酸ナトリウム)濃度が0.6wt%となるように酢酸及び次亜塩素酸ナトリウム溶液を純水に添加して、この原水150mLを図1に示す内容積300mLのオ-トクレ-ブに添加した。ついでオ-トクレ-ブ内にアルゴンガスを3MPa相当導入した。次に電気ヒ-タ-を用いて、オ-トクレ-ブの加熱を行い、オ-トクレ-ブ内温度が250°C到達時を反応時間ゼロとし、

5 この温度で湿式酸化反応を60分継続した。反応時間ゼロから15分間隔で図1に示すバルブ45と43を操作し、オ-トクレ-ブ内のガス成分と反応液を少量採取した。

採取した反応液のTOC変化傾向を図20に示す。比較例13の次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤として用いた湿式酸化では酢酸の分解率は低いことがわかる。水熱電気分解で進行する一つの酸化反応経路は次亜塩素酸経由であると考えられる

10 が、湿式酸化に薬品酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムを用いたのでは同じ効果が得られない。水熱電気分解では反応性が高い水熱反応場に" *in situ* "に次亜ハロゲンを発生させるため、有機物が効果的に酸化分解されると思われる。ところが湿式酸化において次亜塩素酸ナトリウムをオ-トクレ-ブに添加した場合には、オ-トクレ-ブを昇温している途中で、下記に示す次亜塩素酸の自己分解反応が進行する

15 と考えられる。



すなわち、次亜塩素酸を酸化剤とした湿式酸化では、100°C以下の温度から次亜塩素酸の自己分解が進み、反応温度に到達した時点では次亜塩素酸はほとんど存在せず、酸素ガスが存在するものと思われる。

水熱電気分解では、次亜塩素酸イオンが反応に関与していると思われる。しかし、このような反応性の相違より、薬品として次亜塩素酸を投入した湿式酸化反応は、水熱電気分解とは全く異なる。

25 なお、比較例13はバッチ試験であるが、連続装置においても、次亜塩素酸は同様に自己分解すると思われる。

#### 実施例34

実施例34では薬品酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムを用いて、酢酸の水熱

電気分解を行った。電極間に2Aの直流電源を通電させた。

室温、大気圧において、酢酸濃度が4,000mg/LとNaOCl(次亜塩素酸ナトリウム)濃度が0.6wt%となるように酢酸及び次亜塩素酸ナトリウム溶液を純水に添加して、この原水150mLを図1に示す内容積300mLのオ-トクレ-ブ'に添加した。ついでオ-トクレ-ブ'  
5 内中央に円筒形の白金板電極(外径25mm、高さ30mm、5mm厚)を設置し、オ-トクレ-ブ'を閉じた。ついでオ-トクレ-ブ'内にアルゴンガスを3MPa相当導入した。次に電気ヒータ-を用いて、オ-トクレ-ブ'の加熱を行い、オ-トクレ-ブ'内温度が250°C到達時を反応時間ゼロとし、この温度で湿式酸化反応を60分継続した。反応時間ゼロから白金電極を陽極とし、オ-トクレ-ブ'本体を陰極として2Aの直流電流を電極間に通電した。また、  
10 反応時間ゼロから15分間隔で図1に示すバルブ45と43を操作し、オ-トクレ-ブ'内のガス成分と反応液を少量採取した。

図20に採取した反応液のTOC変化を示す。反応時間が経過するにつれて、TOCが低下し、酢酸は効果的に炭酸ガスまで分解した。

実施例34においても、オ-トクレ-ブ'の昇温時に比較例13と同様に次亜塩素酸は  
15 酸素ガスとNaClに自己分解する。しかし、電極間に通電を開始した時点で、電極近傍でNaCl及び酸素ガスがそれぞれ次亜塩素酸及び過酸化水素に変換される。そして、これらの遊離塩素及び活性酸素は酸化剤であるため、有機物の酸化反応が効果的に進行するものと思われる。

## 請求の範囲

1. 水と、ハロゲン化物イオンと、還元性物質とを有する水媒体に、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する工程を有することを特徴とする水熱電気分解方法。
- 5 2. 前記水媒体が、金属製の内壁を有する反応器に保持され、前記内壁が陰極として作用し、前記反応器の内部に陽極が設けられている請求項1に記載の水熱電気分解方法。
- 10 3. 前記水媒体に酸化剤を添加する工程を更に有する請求項1又は2に記載の水熱電気分解方法。
4. 前記酸化剤が、酸素ガス、オゾンガス、過酸化水素、及び、次亜ハロゲン酸からなる群の少なくとも一種を含む請求項3に記載の水熱電気分解方法。
- 15 5. 前記ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、又は、これらの任意の組み合わせである上記請求項の何れかに記載の水熱電気分解方法。
6. 前記水媒体が、0.05ミリモル/リットル以上のハロゲン化物イオンを含有する上記請求項の何れかに記載の水熱電気分解方法。
7. 前記還元性物質が、 $OX^-$ イオン（ただし、Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はこれらの任意の組み合わせである。）で酸化される化合物、又は、  
20 100℃以上水媒体の臨界温度以下の温度において、水の存在下、酸化剤で酸化される化合物を含有する上記請求項の何れかに記載の水熱電気分解方法。
8. 前記供給工程において、前記反応器が実質的に密閉されている上記請求項の何れかに記載の水熱電気分解方法。
9. 水熱反応の圧力に耐えることができる反応器と、前記反応器の内部で電気分解をするための一対の電極と、を有することを特徴とする水熱電気分解装置。  
25
10. 前記一対の電極は、それぞれ、陰極及び陽極として作用し、前記反応器が金属製の内壁を有し、前記内壁が、前記陰極として作用することができ、前記反応器の内部に前記陽極として作用することができる電極が設けられている請求項9に記載の水熱電気分解装置。

11. 前記陽極が表面を有し、当該表面が、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有する請求項10に記載の水熱電気分解装置。
12. 前記反応器を加熱するための加熱装置を更に有する請求項9、10又は5 11に記載の水熱電気分解装置。
13. 前記反応器に水媒体を供給するための水媒体ライン、及び、前記反応器から水熱電気分解された水媒体を排出するための排出ラインが、前記反応器に接続している請求項9～12の何れかに記載の水熱電気分解装置。
14. 前記水媒体ライン及び前記排出ラインに接続する熱交換器を有する請求10 項13に記載の水熱電気分解装置。
15. 前記排出ラインに、気液分離器が接続している請求項13に記載の水熱電気分解装置。
16. 前記反応器に酸化剤を供給するための酸化剤ラインが前記反応器に接続している請求項13の水熱電気分解装置。
17. 水と、強酸イオンと、還元性物質とを有する水媒体に、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下直流電流を供給する工程を有することを特徴とする水熱電気分解方法。
18. 強酸イオンが、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、リン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ )又はトリフルオロ酢酸イオン( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ )を含む請求項17に記載の水熱電気分解方法。

1

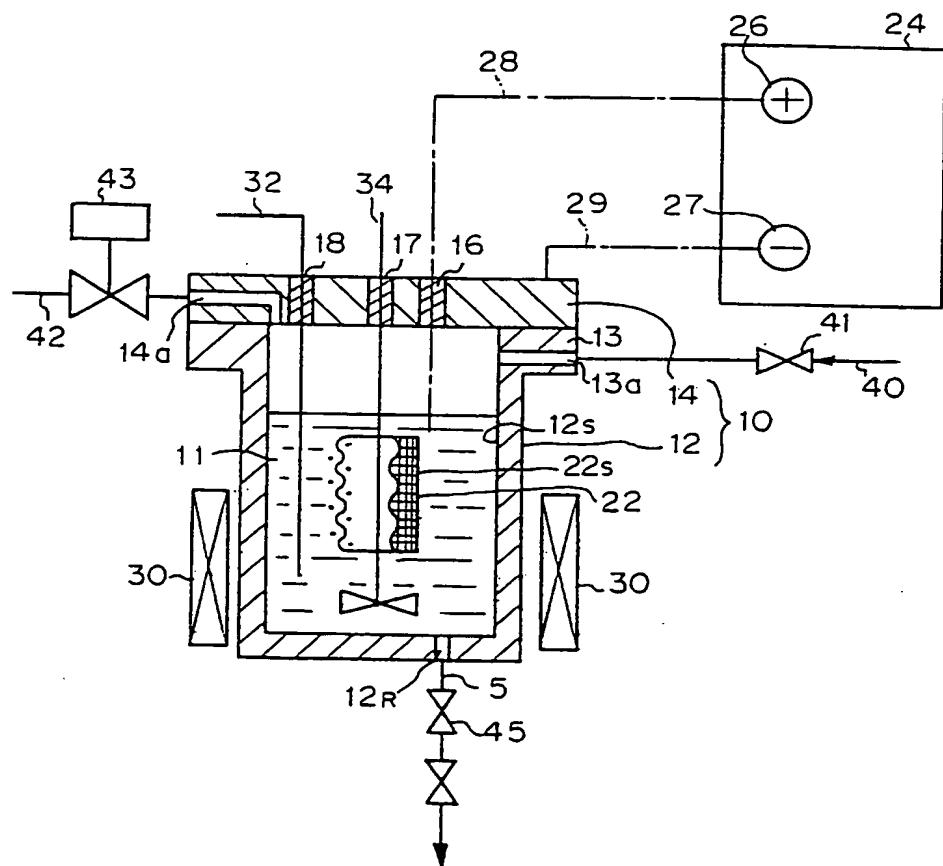


図 2

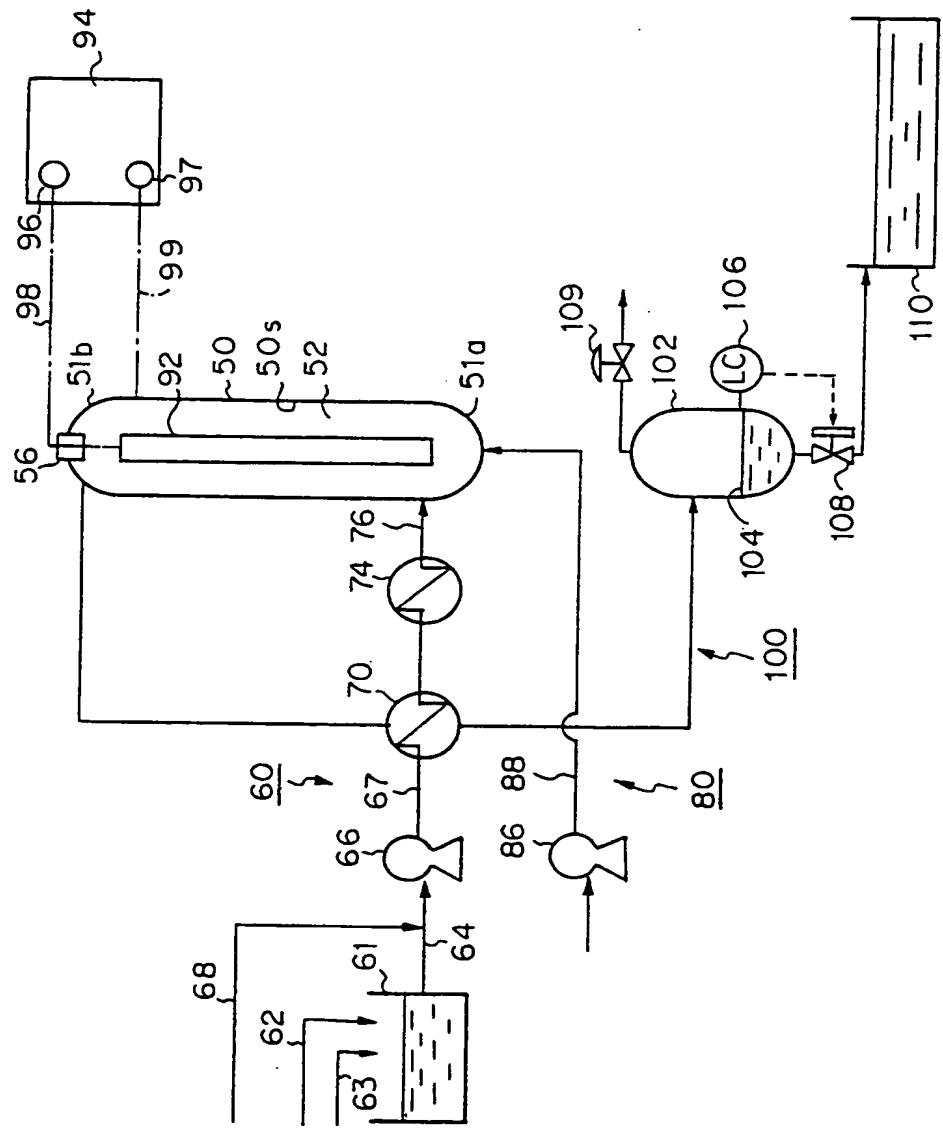


図 3

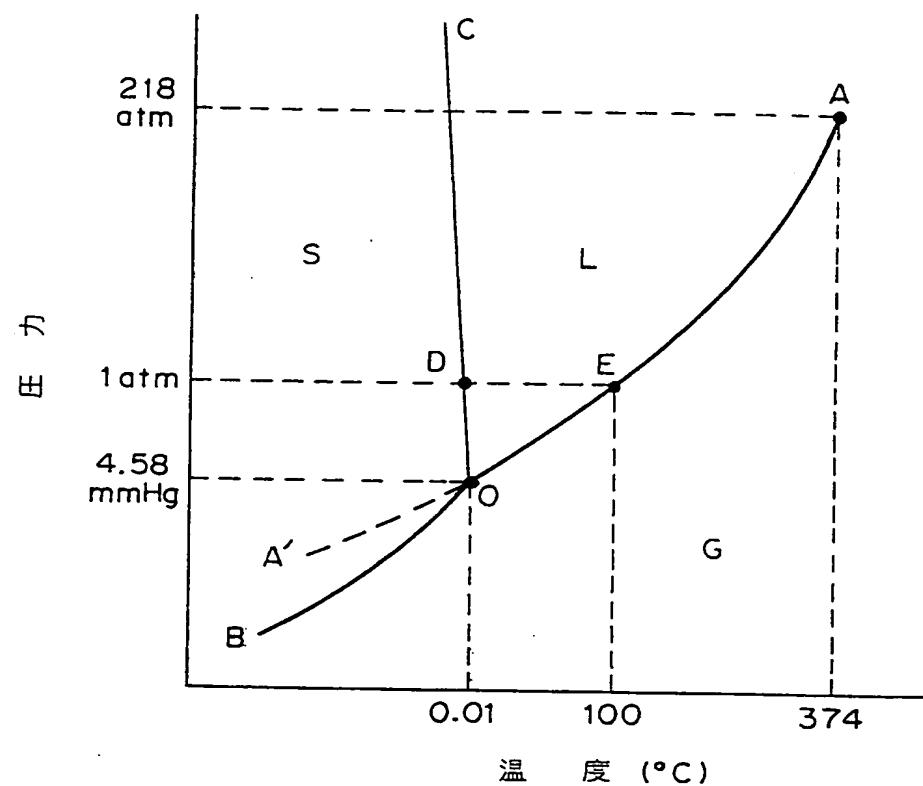


図 4

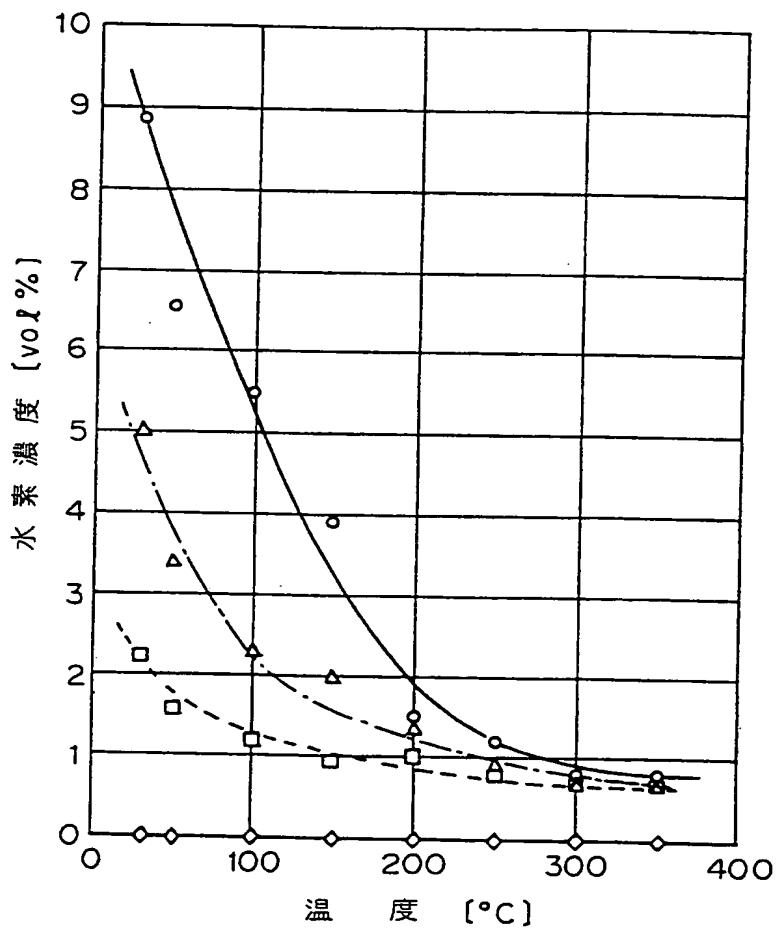


図 5

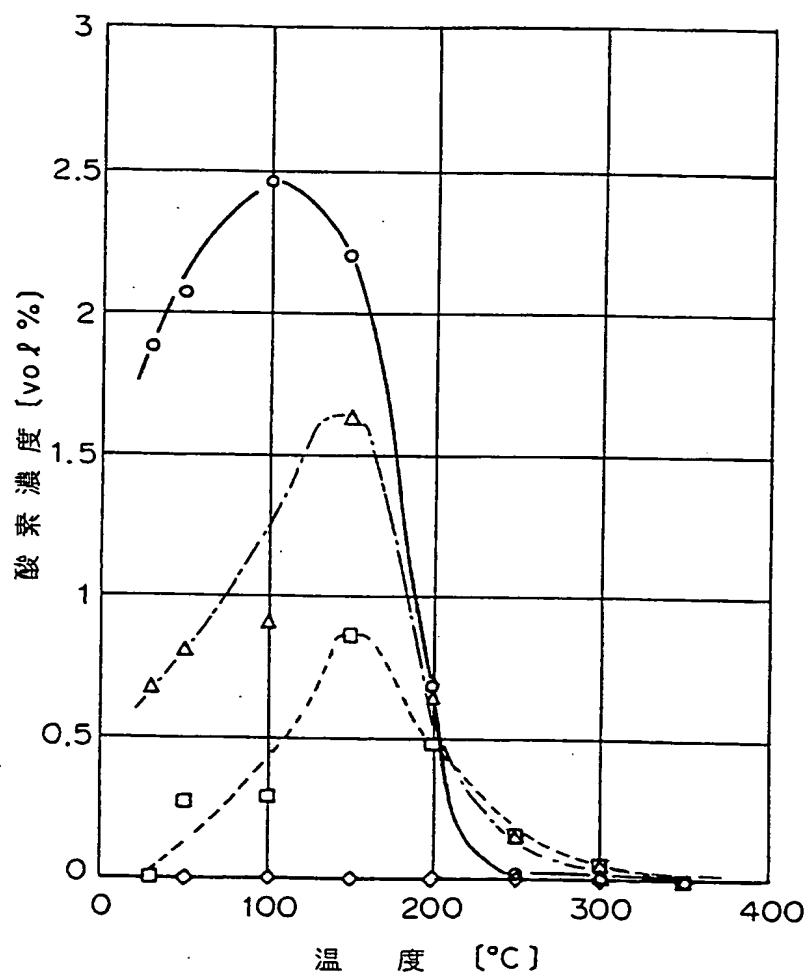


図 6

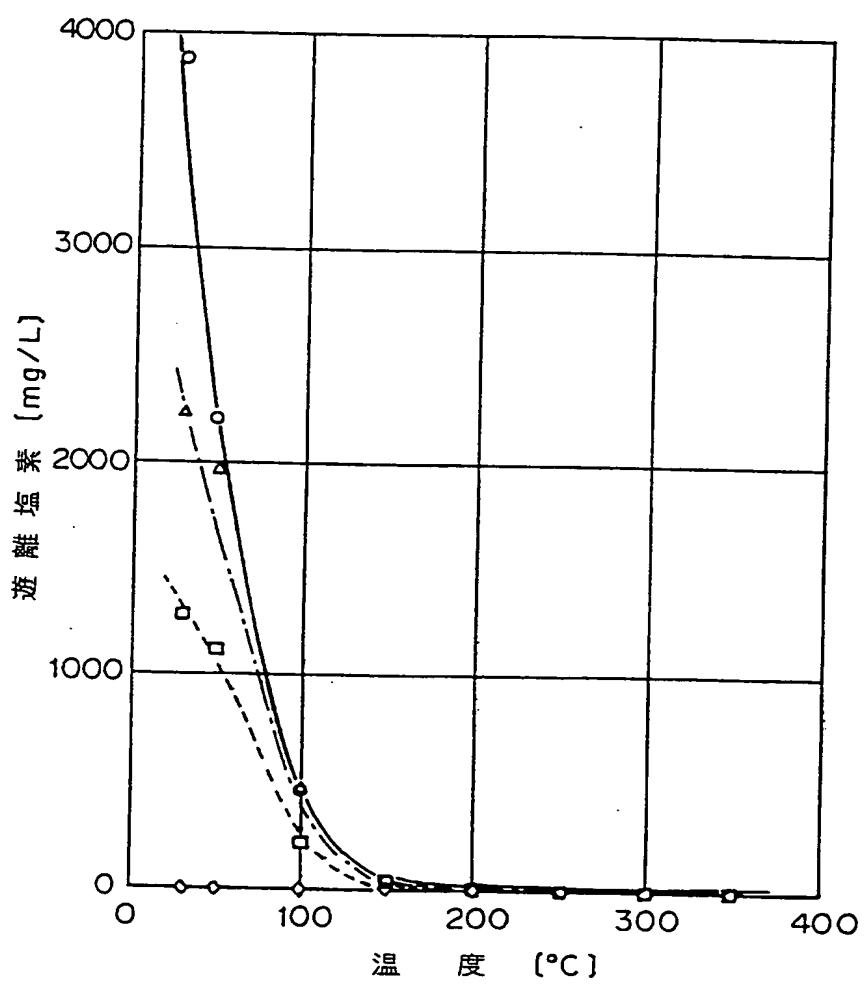


図 7

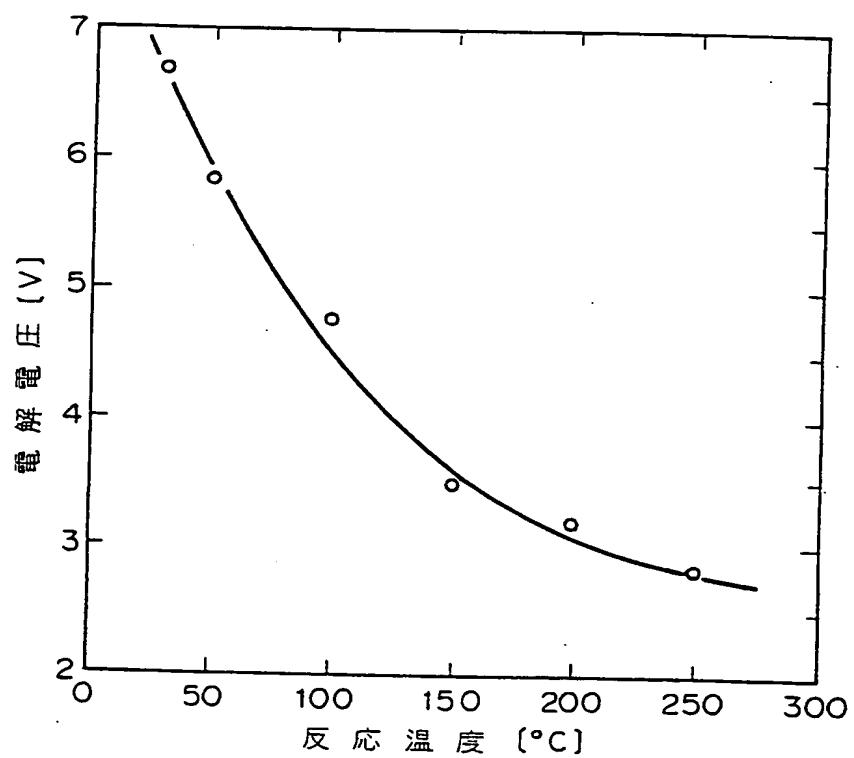


図 8

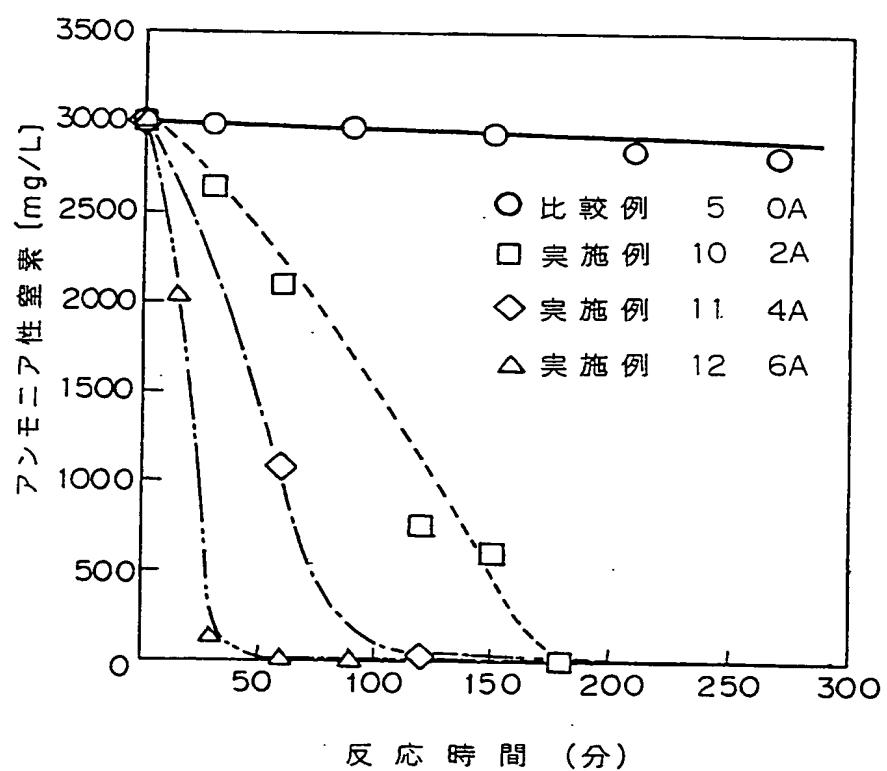


図 9

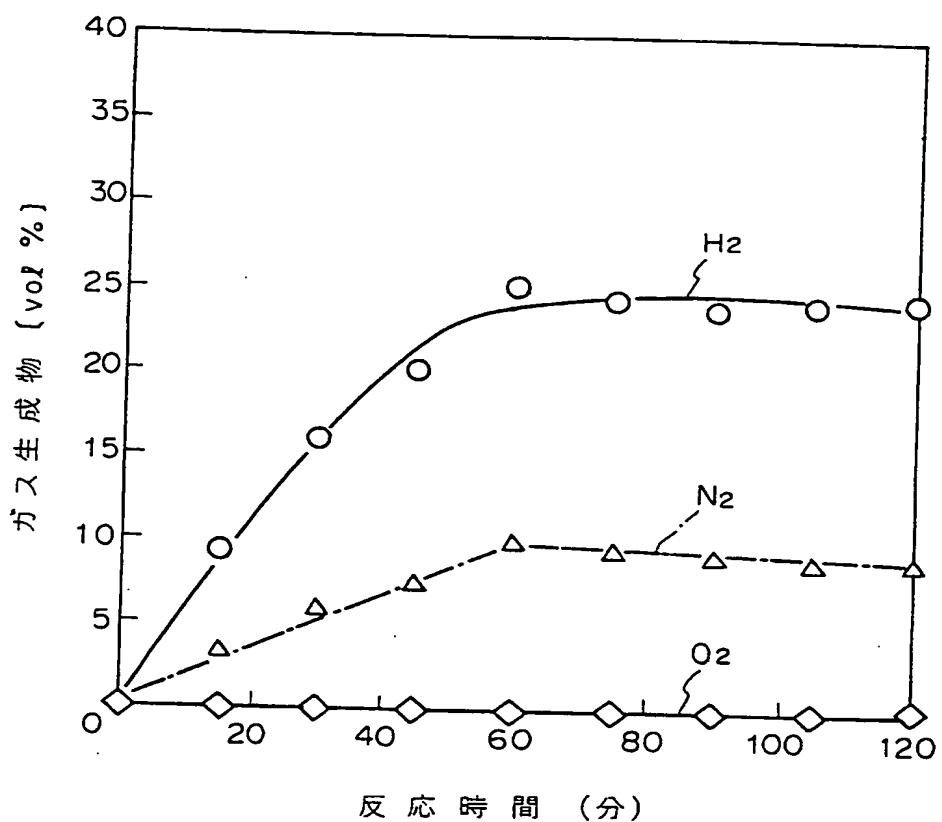


図 10

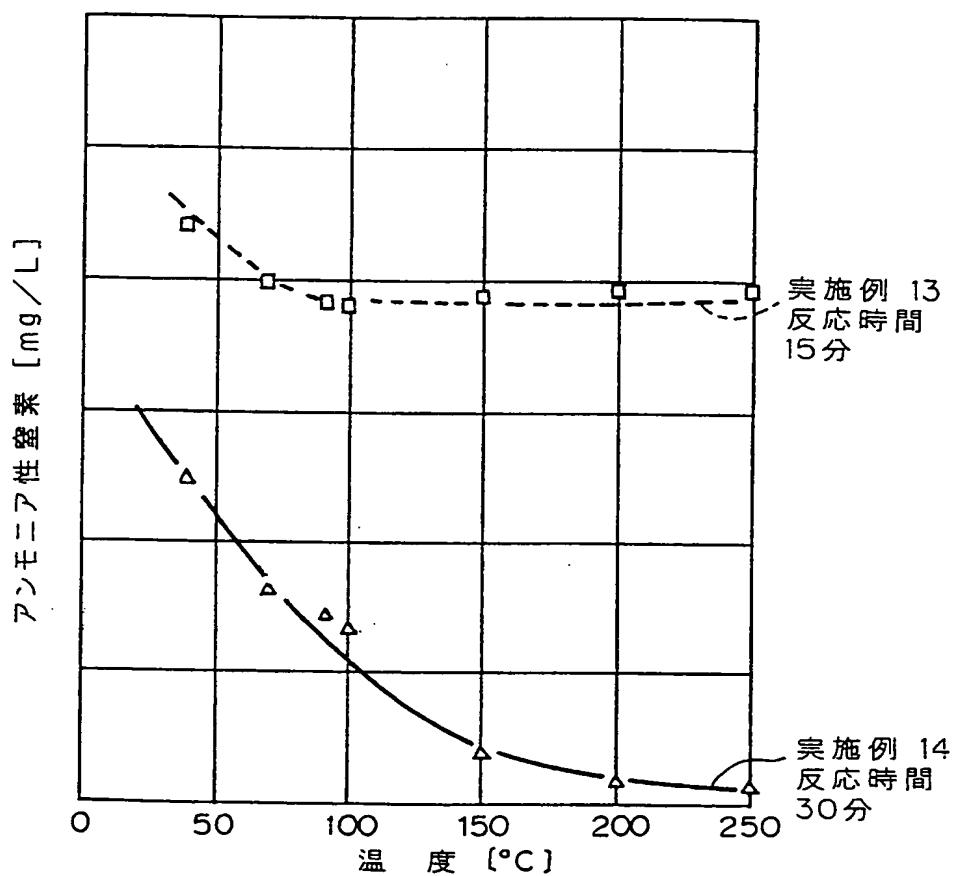


図 11

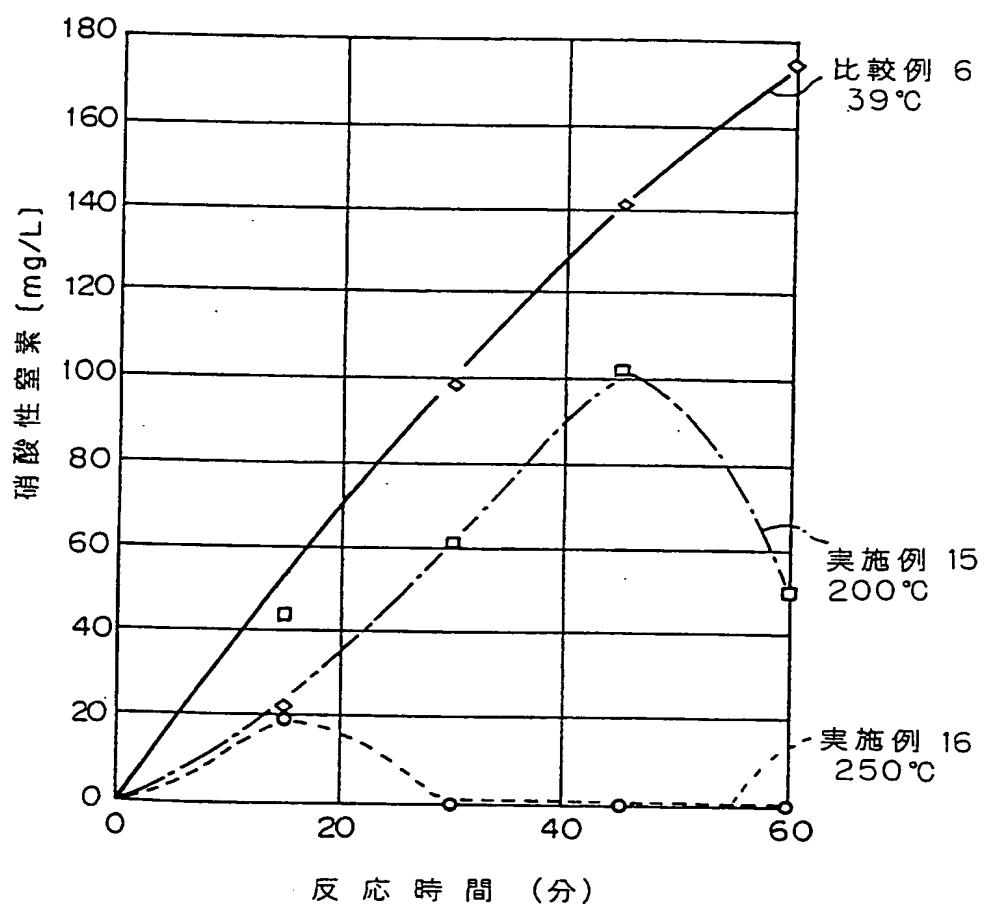


図 12

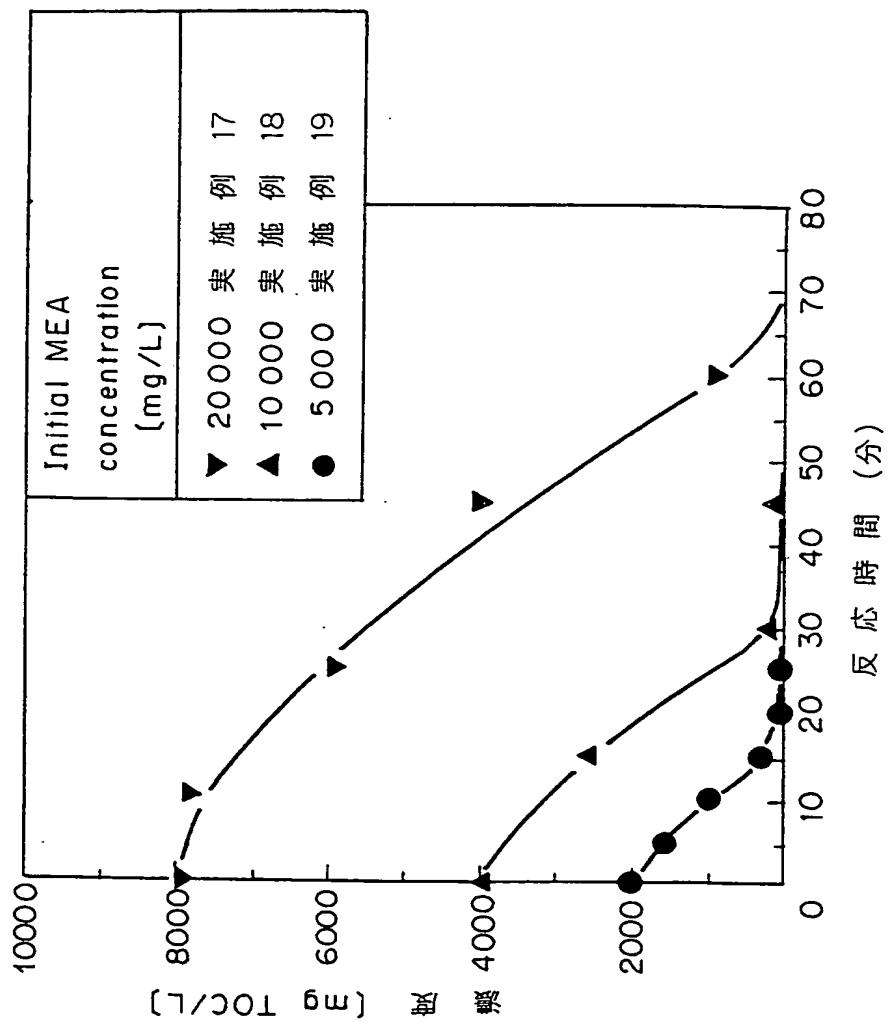
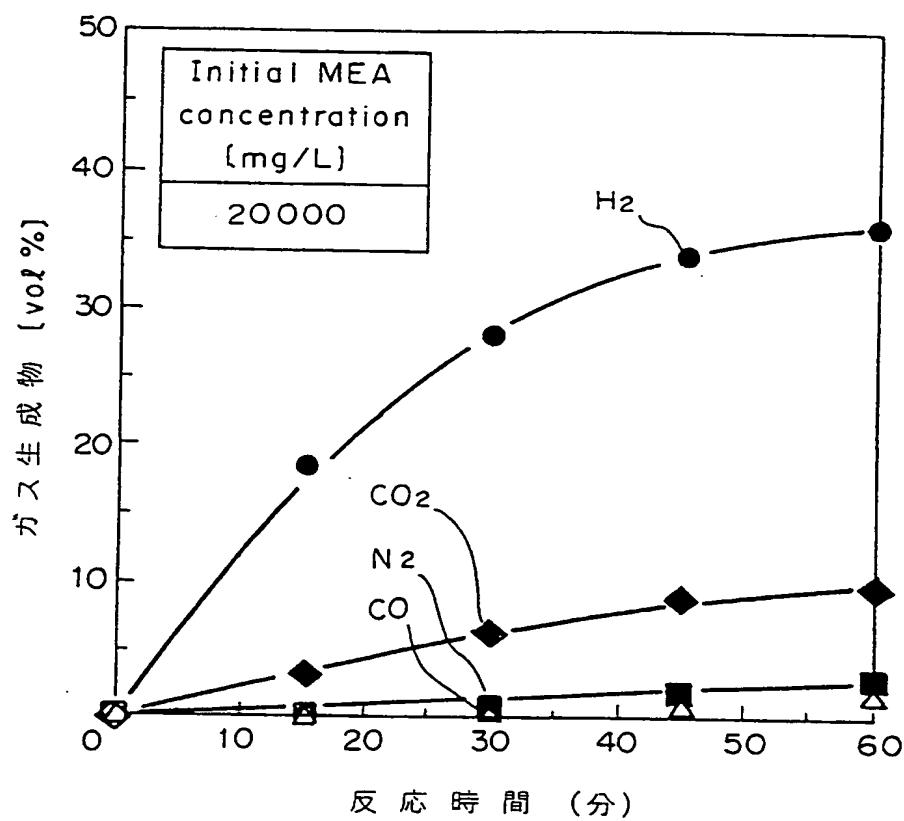


図 13



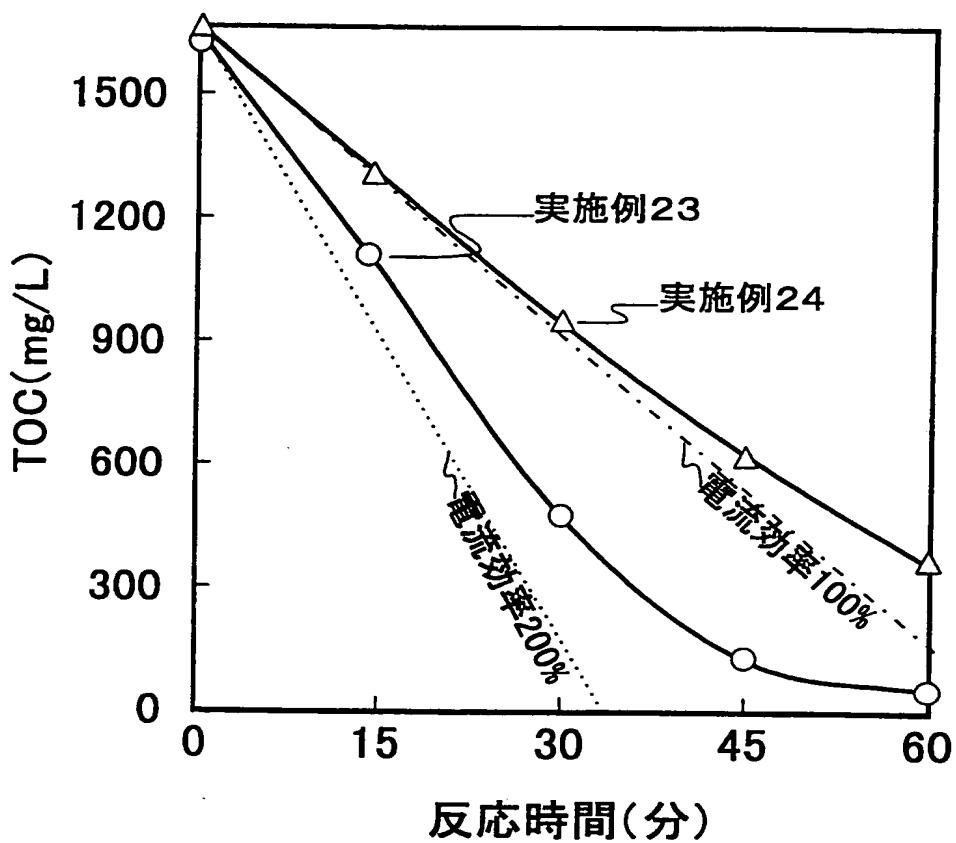


図14

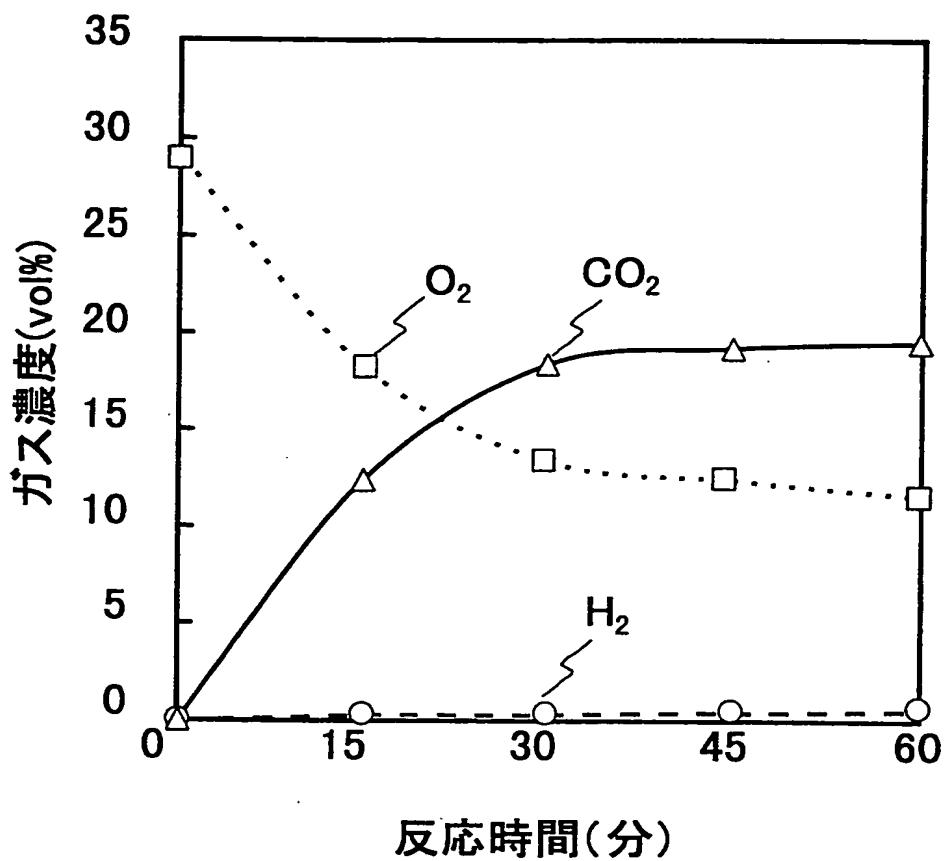


図15

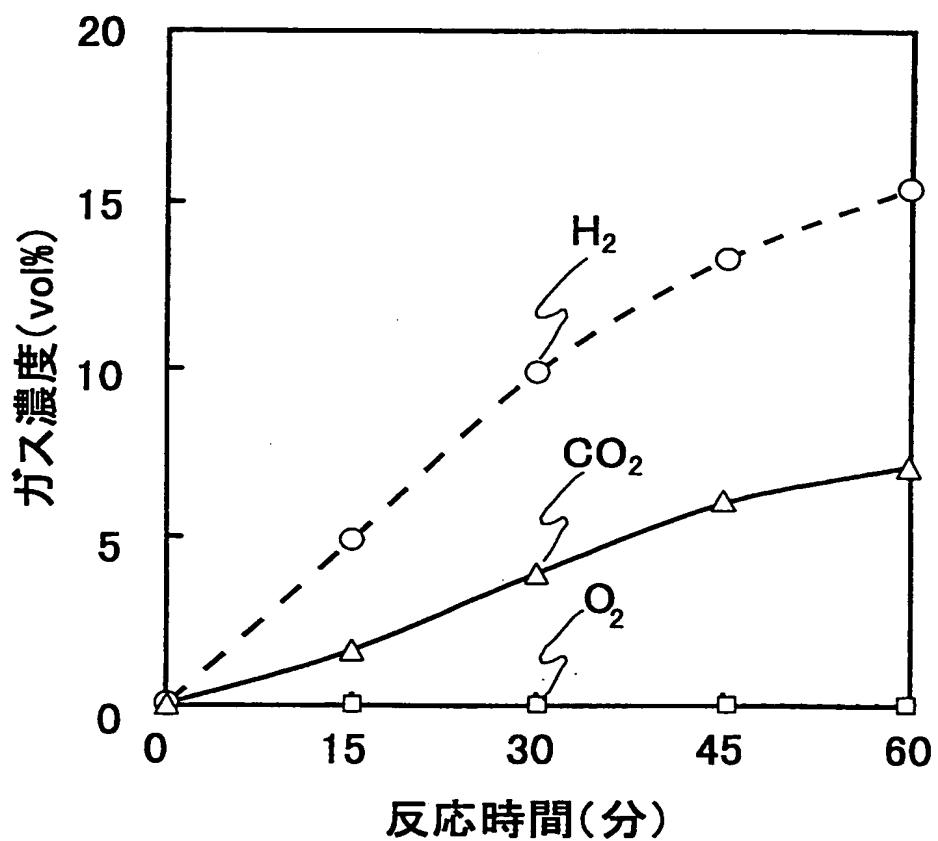


図16

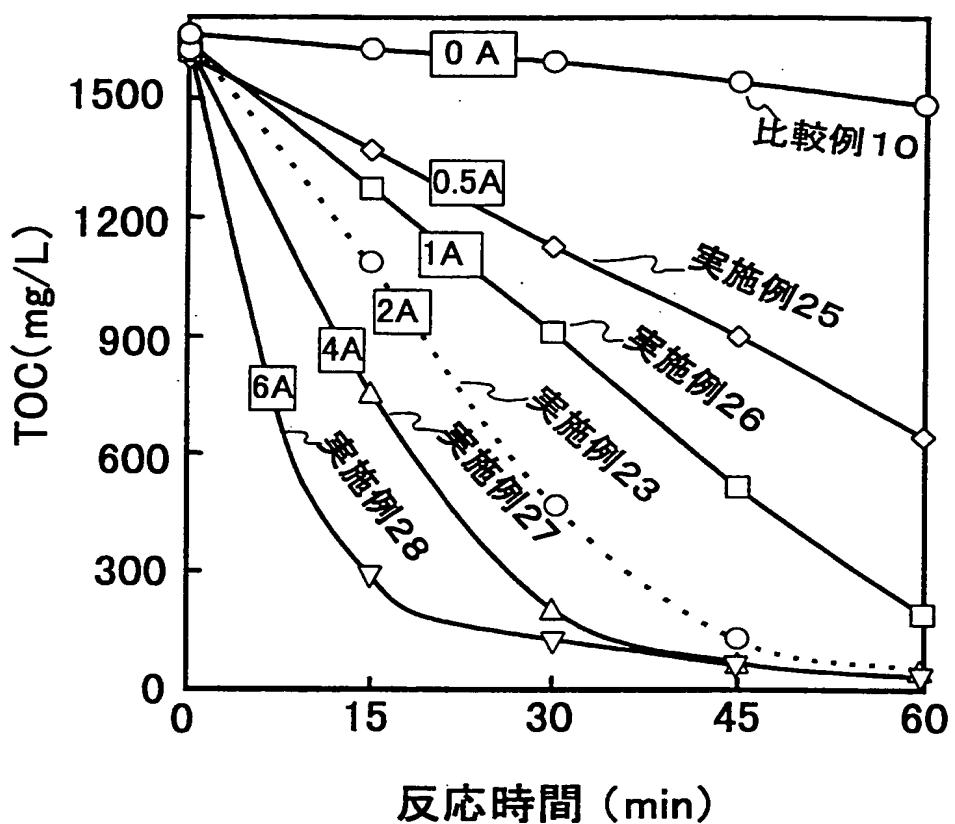


図17

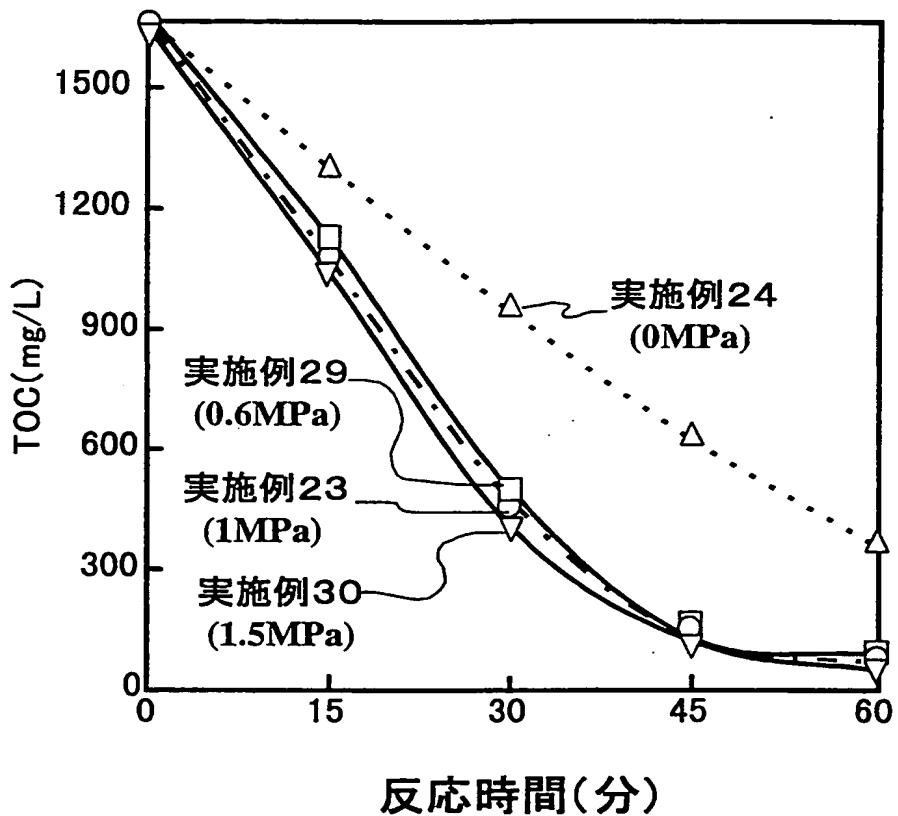


図18

図19

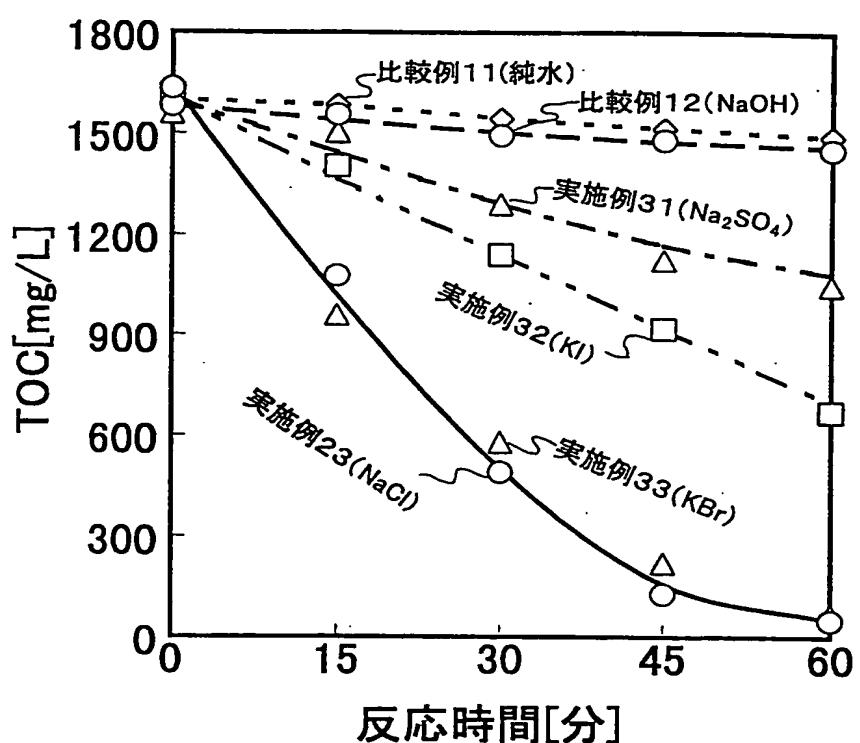
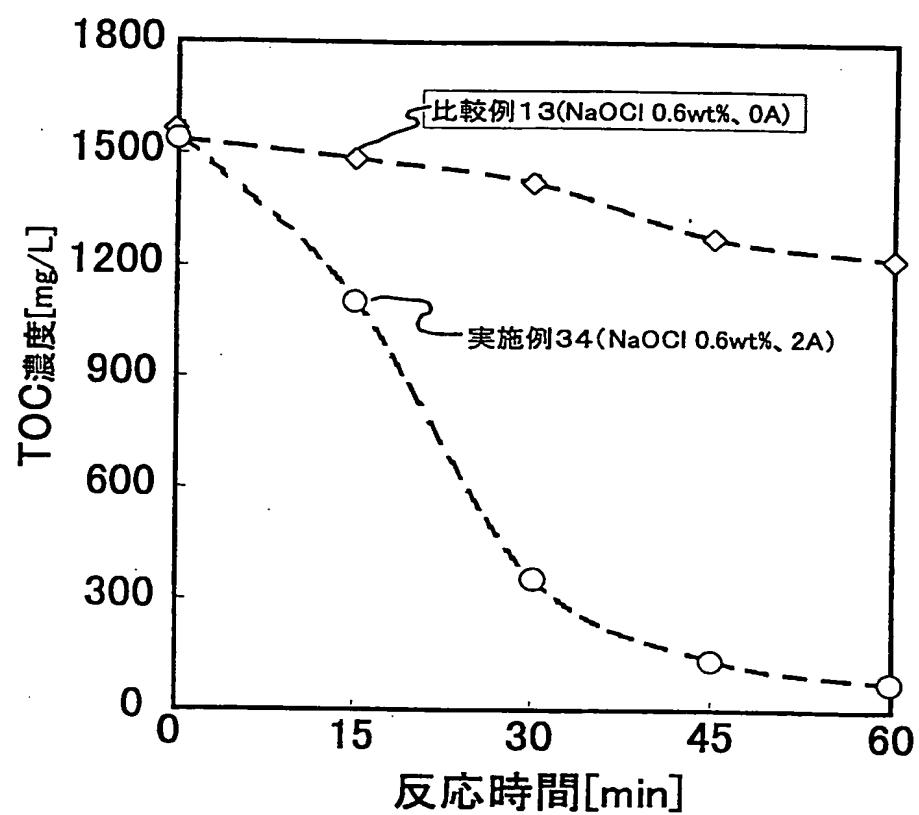


図20



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03544

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C02F1/461, 1/02, 1/72, B01J3/04, 19/00, 19/08, C25B3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C02F1/00-1/78, B01J3/00-3/04, 19/00, 19/08, C25B1/00-15/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 49-116858, A (Stanley Electric Co., Ltd.), 8 November, 1974 (08. 11. 74) (Family: none)	1-18
A	JP, 06-182344, A (Fumio Nakamura), 5 July, 1994 (05. 07. 94) (Family: none)	1-18
A	JP, 50-003080, A (Volkseigener Betrieb Jenapharm), 13 January, 1975 (13. 01. 75) & US, 4042502, A & DE, 2350545, A & NL, 7406254, A & SE, 7406230, A & FR, 2228723, A & GB, 1421876, A	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
22 October, 1998 (22. 10. 98)Date of mailing of the international search report  
4 November, 1998 (04. 11. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03544

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl. C02F1/461, 1/02, 1/72, B01J3/04, 19/00, 19/08,  
 C25B3/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl. C02F1/00-1/78, B01J3/00-3/04, 19/00, 19/08,  
 C25B1/00-15/08

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案掲載公報 1996-1998年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 49-116858, A (スタンレー電気株式会社) 8. 11月. 1974 (08. 11. 74) ファミリーなし	1-18
A	J P, 06-182344, A (中村文雄) 5, 7月, 1994 (05, 07, 94) ファミリーなし	1-18
A	J P, 50-003080, A (フォルクザイゲネルベトリー ブ、イエナアルム) 13. 1月. 1975 (13. 01. 75) & U S, 4042502, A & D E, 2350545, A & N L, 7406254, A & S E, 7406230, A & F R, 2228723, A & G B, 1421876, A	1-18

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22. 10. 98	国際調査報告の発送日 04.11.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 富永 正史 電話番号 03-3581-1101 内線 3422